



**Jorge Luís Marques
Costa**

**Previsão de propriedades de termoplásticos
reciclados e aditivados com nanopartículas**



**Jorge Luís Marques
Costa**

Previsão de propriedades de termoplásticos reciclados e aditivados com nanopartículas

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar em Regime Laboral do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Doutor João Alexandre Dias de Oliveira, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Esta dissertação teve o apoio dos projetos UID/EMS/00481/2019-FCT - FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia; e CENTRO-01-0145-FEDER-022083 - Programa Operacional Regional do Centro (Centro2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

O júri / The jury

Presidente / President

Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques

Equiparada a Investigadora Principal, Universidade de Aveiro

Vogais / Committee

Doutora Maria Alexandra Lopes da Fonseca

Engenheira de Investigação, Lynx - Advanced Composites, Lda (Arguente)

Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar em Regime Laboral, Universidade de Aveiro (Orientador)

Agradecimentos / Acknowledgements

Foi um ano duro, mas de aprendizagem e de crescimento. Em primeiro lugar quero agradecer à minha equipa de orientação: Professor Victor Neto e ao Professor João Oliveira, por toda a orientação, disponibilidade e apoio ao longo desta dissertação.

À Diana Fidalgo pela disponibilidade em realizar os testes de DSC e ao Engenheiro Ricardo Beja pela ajuda nos ensaios de tração.

Ao Tiago Gomes e à Mylene Cadete por toda a disponibilidade e ajuda na resolução de problemas que fui encontrando ao longo deste percurso.

Um especial obrigado a todos os meus amigos por toda a dinâmica e companheirismo que criamos, por me terem ajudado a crescer enquanto pessoa e por me conseguirem aturar ao longo destes 5 anos.

Por último, quero agradecer à minha família por todo o apoio e motivação ao longo deste percurso. Um agradecimento muito especial aos meus pais, pelos valores que me transmitiram, pela educação que me proporcionaram e pelo apoio incondicional que sempre me deram na concretização dos meus ideais, a eles estarei eternamente grato.

Muito obrigado a todos!

Palavras-chave

Fabrico Aditivo; Fabrico por Filamento Fundido (FFF); Termoplástico; Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); Material Reciclado; Nanotubos de Carbono (NTC); Nanocompósito.

Resumo

A tecnologia de Fabrico Aditivo tem merecido especial atenção e muitos consideram que estamos a atravessar uma revolução tecnológica que não só irá alterar o paradigma da conceção e do fabrico de componentes, como também dos materiais a utilizar. Para além da elevada rentabilidade das matérias-primas utilizadas, destacam-se outras vantagens, como a liberdade geométrica e elevada rapidez de concretização, permitindo a produção de peças customizadas sem auxílio de ferramentas adicionais e pequenas séries com custos competitivos. Um dos processos da tecnologia aditiva é o Fabrico por Filamento Fundido, que consiste na deposição de material em camadas sucessivas até à obtenção do produto final. O seu crescimento ao longo do tempo, a par da necessidade de se produzir peças com propriedades específicas, tem levado a que aumente o estudo de novos materiais. Uma das apostas passa pela produção de nanocompósitos. Com a evolução da nanotecnologia, vários estudos têm sido realizados com a finalidade de se tentar melhorar as propriedades mecânicas, eléctricas, térmicas, entre outras, de diversos materiais, através da adição de nanopartículas na matriz polimérica de termoplásticos. Um exemplo é a adição de nanotubos de carbono ao termoplástico ABS, devido a serem estruturas muito versáteis e de propriedades únicas. Uma outra solução passa pela aposta do uso de materiais reciclados para a produção de novos componentes. Assim, para além de se ter em conta a preservação do meio ambiente é uma alternativa viável e um passo importante para uma economia circular. No entanto, é preciso ter em conta que os ciclos repetitivos de processamento e reprocessamento dos polímeros podem levar à degradação do material. Nesta dissertação produziram-se provetes de ABS (comercial, virgem e reciclado) e da mistura de ABS (virgem) com nanotubos de carbono, com a finalidade de se estudar as suas propriedades mecânicas através de ensaios de tração e analisar a viabilidade da produção do nanocompósito.

Keywords

Additive Manufacturing; Fused Filament Fabrication (FFF); Thermoplastic; Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS); Recycled Material; Carbon Nanotubes (CNT); Nanocomposite.

Abstract

Over the past years the Additive Manufacturing technology has received special attention. Many believe that a technology revolution is taking place which will not only change the paradigm of components design and manufacture, but also the materials to be used. In addition to the high profitability of the raw materials used, other advantages stand out, such as geometric freedom and high speed of implementation, allowing the production of customized parts without the aid of additional tools and the production of small series with competitive costs. One of the most widely used technologies is called Fused Filament Fabrication, which consists in the deposition of material in successive layers until the final product is obtained. Its growth over time, together with the need to produce parts with specific properties, has led to an increase of the studies on new materials. One of the bets is on the production of nanocomposites. With the evolution of nanotechnology, several studies have been carried out with the purpose of trying to improve the mechanical, electrical, thermal, among others, properties of multiple materials, through the addition of nanoparticles in the polymeric matrix of thermoplastics. An example is the addition of carbon nanotubes to the ABS thermoplastic, due to their very versatile structures and unique properties. Another solution involves the use of recycled materials for the production of new components. Thus, in addition to taking into account the preservation of the environment is a viable alternative and an important step towards a circular economy. However, the repetitive cycles of processing and reprocessing of the polymers can lead to the degradation of the material. In this dissertation, ABS specimens (commercial, virgin and recycled) and the mixture of ABS (virgin) with carbon nanotubes were produced in order to study their mechanical properties through tensile tests and to analyze the viability of producing the nanocomposite.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Estrutura da Dissertação	2
2	Fabrico Aditivo	3
2.1	Definição de Fabrico Aditivo	3
2.2	Vantagens e Desvantagens	4
2.2.1	Liberdade de Geometria	4
2.2.2	Materiais	4
2.2.3	Custos	4
2.3	Princípio de Funcionamento	5
2.4	Tecnologias de Fabrico Aditivo	6
2.5	Aplicações	8
3	Fabrico por Filamento Fundido	9
3.1	Funcionamento	10
3.2	Parâmetros de Impressão	10
3.2.1	Espessura da Camada	10
3.2.2	Orientação da Construção	11
3.2.3	<i>Air Gap</i> no Enchimento	11
3.2.4	Preenchimento (<i>Infill</i>)	12
3.2.5	Largura do Filamento	12
3.2.6	Número de Contornos	13
3.2.7	Velocidade de Impressão	13
3.2.8	Temperatura de Extrusão	13
3.3	Materiais Utilizados	13
3.3.1	ABS	14
3.3.2	PLA	14
3.3.3	Material Reciclado	15
3.4	Vantagens e Desvantagens	18
4	Nanomateriais	19
4.1	Nanotubos de Carbono	19
4.2	Nanocompósitos de Matriz Polimérica	22

5	Procedimento Experimental	27
5.1	Materiais	27
5.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento	27
5.3	Mistura por Fusão	28
5.4	Produção de Granulado	29
5.5	Produção de Filamento	30
5.6	Impressão 3D	31
5.7	Ensaio de Tração	33
6	Resultados Experimentais e Discussão	35
6.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento	35
6.2	Resultados Ensaio de Tração	36
7	Conclusões e Trabalhos Futuros	47
7.1	Conclusões	47
7.2	Trabalhos Futuros	49

Lista de Figuras

2.1	Etapas do Fabrico Aditivo.	5
3.1	Princípio de funcionamento do processo FFF.	9
3.2	Influência da espessura da camada no acabamento de um peça.	11
3.3	Diferentes ângulos de deposição das camadas.	11
3.4	Representação de <i>air gap</i> positivo (à esquerda), nulo (ao centro) e negativo (à direita).	12
3.5	Peça com diferentes percentagens de preenchimento.	12
3.6	Número de contornos da primeira camada de impressão.	13
3.7	Principais etapas do processo de reciclagem mecânica.	16
3.8	Principais etapas do processo de reciclagem química.	16
3.9	Principais etapas do processo de reciclagem energética.	17
4.1	Diferentes tipos de quiralidade dos nanotubos de carbono.	20
5.1	<i>TA Instruments Discovery DSC 250</i>	28
5.2	(a) Misturadora <i>Brabender Plastograph EC</i> , (b) Máquina de Liofilização <i>Telstar - LyoQuest</i>	29
5.3	(a) Trituradora, (b) Extrusora <i>Noztek Pro</i>	30
5.4	Provete do Tipo 5A da norma ISO 527-2:1995.	31
5.5	(a) Impressora 3D B2X300 da <i>BEEVERYCREATIVE</i> ; (b) Provetes impressos para os diferentes materiais: cABS, vABS, rABS, NvABS.	32
5.6	Máquina universal <i>Shimadzu Autograph AG-X plus</i> 100 kN utilizada para a realização dos ensaios de tração.	34
6.1	Resultados gráficos do teste de DSC: (a) DSC vABS, (b) DSC rABS. . . .	35
6.2	Curvas de tensão em função da deformação para o material comercial. . .	36
6.3	Curvas de tensão em função da deformação para o material virgem. . . .	37
6.4	Curvas de tensão em função da deformação para o material reciclado. . .	37
6.5	Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 0,5 wt.%.	38
6.6	Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 1,0 wt.%.	38
6.7	Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 1,5 wt.%.	39
6.8	Propriedades mecânicas de cada material: (a) Módulo de Elasticidade; (b) Limite de elasticidade; (c) Tensão Máxima.	40
6.9	Provete respetivo à curva cABS_01.	41

6.10	Primeiro provete para a concentração de 0,5 wt.%	42
6.11	(a) Provete onde é possível verificar os diversos pontos de rotura do filamento; (b) Correspondente curva associada.	43
6.12	Curvas de tensão em função da deformação para os diversos materiais. . .	44
6.13	Defeitos observados nos provetes impressos com filamento comercial. . . .	44

Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos principais processos de Fabrico Aditivo.	7
4.1	Comparação das propriedades mecânicas entre NTC e aço.	21
4.2	Diferentes combinações dos ensaios realizados.	23
4.3	Propriedades mecânicas dos diferentes materiais.	25
5.1	Concentrações mássicas das diferentes amostras.	29
5.2	Parâmetros de impressão utilizados.	32
6.1	Resultados obtidos através do ensaio de tração, média \pm desvio padrão. .	39

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Na atual agressiva economia global, caracterizada por uma dinâmica social com solicitações comerciais cada vez mais mutáveis e exigentes, um dos fatores mais importantes de competitividade comercial e industrial é a rapidez de resposta às solicitações do mercado. A necessidade de produção de novos produtos funcionais com a diminuição dos tempos inerentes de desenvolvimento é essencial para que as empresas possam sobreviver e entrar no mercado atual.

De modo a que fosse possível cumprir tais requisitos, a indústria começou a apostar nas tecnologia de fabrico aditivo. Para além da elevada rentabilidade das matérias-primas utilizadas, uma vez que o desperdício de material é bastante reduzido, esta tecnologia apresenta outras valências, como liberdade geométrica, elevada flexibilidade de materiais, boa qualidade de produto e a capacidade de produzir peças *in situ*, o que evita custos adicionais de transporte. As diferentes tecnologias de Fabrico Aditivo (FA), devido à sua versatilidade e heterogeneidade, encontram-se presentes nas mais diversas aplicações: medicina, arquitetura, sector automóvel e aeroespacial, área alimentar, desporto, entre outras.

Das diversas tecnologias de fabrico aditivo, uma que está a crescer substancialmente é o Fabrico por Filamento Fundido (FFF), implementado na maioria das impressoras 3D. Devido ao baixo custo de investimento e de operação, uma abundante disponibilidade de equipamentos no mercado, que já permite o seu uso doméstico, um desperdício de material reduzido e a capacidade de produção de peças com elevada complexidade, quando comparado com os métodos convencionais. São alguns dos pontos positivos que esta tecnologia nos apresenta. No entanto, o elevado tempo de processamento e a qualidade de impressão não ser ainda a desejada são algumas das desvantagens desta tecnologia.

As matérias-primas mais usadas no FFF são os termoplásticos. Do leque de materiais, destacam-se dois que são os mais utilizados na impressão 3D: Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) e Ácido Polilático (PLA). No entanto, com o crescimento desta tecnologia, a par da necessidade de se produzir peças com propriedades específicas, tem levado a que aumente o estudo de novos materiais, como, por exemplo, a produção de nanocompósitos através da adição de nanopartículas.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação consistiu na análise das propriedades mecânicas de um reforço do termoplástico ABS através da incorporação de nanotubos de carbono para aplicação em fabrico aditivo. Assim, procurou-se também:

- Preparar nanocompósitos com diversas concentrações de nanotubos de carbono de parede múltipla através de mistura por fusão.
- Produzir filamento a partir dos diferentes tipos de ABS e da mistura realizada.
- Preparar diversas amostras através do processo de fabrico por filamento fundido.
- Estudar as propriedades mecânicas das diversas amostras preparadas e identificar a concentração que permitiu otimizar as propriedades mecânicas.
- Analisar a sustentabilidade do material reciclado.
- Concluir se é ou não viável a realização das misturas para as concentrações aplicadas.

1.3 Estrutura da Dissertação

Este documento encontra-se estruturado em sete capítulos, envolvidos em três partes fundamentais: revisão da literatura, parte experimental, e resultados e discussão.

- Capítulo 1: Introdução ao trabalho desenvolvido, a sua contextualização, os objetivos pretendidos e a estrutura da dissertação.
- Capítulo 2: Revisão da literatura que inclui uma introdução ao fabrico aditivo, as suas vantagens e desvantagens, uma breve explicação do seu funcionamento, os diferentes tipos de tecnologias existentes e, por fim, diferentes aplicações em diversos sectores.
- Capítulo 3: Dedicado à tecnologia de Fabrico por Filamento Fundido, aos parâmetros de impressão e a alguns dos materiais utilizados por esta tecnologia.
- Capítulo 4: Encontra-se dividido em duas partes. A primeira corresponde a uma breve introdução ao nanomaterial usado nesta dissertação (Nanotubos de Carbono), sendo apresentadas as principais propriedades. Na segunda parte são apresentados diversos estudos das propriedades mecânicas da mistura ABS + nanotubos de carbono encontrados na literatura.
- Capítulo 5: Descrição de todos os aspectos relacionados com o procedimento experimental. É referido o material utilizado, os diversos equipamentos, os parâmetros de impressão utilizados e as propriedades mecânicas estudadas.
- Capítulo 6: Apresentação e interpretação dos resultados obtidos a partir do teste de DSC e dos ensaios de tração.
- Capítulo 7: São apresentadas conclusões que sintetizam todo o trabalho desenvolvido e, por fim, sugeridas propostas de trabalhos futuros interligadas com o tema em estudo.

Capítulo 2

Fabrico Aditivo

Neste capítulo é apresentado o estado de arte da tecnologia aditiva. Numa primeira fase é descrito, de um modo geral, o que é o processo de fabrico aditivo, e as vantagens e desvantagens associadas a este tipo de fabrico. De seguida, é descrito, de um modo sucinto, o princípio de funcionamento deste processo, apresentados os diferentes tipos de tecnologia associados e as suas aplicações em diferentes sectores.

2.1 Definição de Fabrico Aditivo

Uma impressora tradicional deposita partículas de tinta sobre uma folha de papel para dar forma a letras e imagens. No fabrico aditivo, o processo é feito de forma idêntica, mas neste caso ocorre a sobreposição de camadas sobre camadas de material até se obter o produto pretendido.

Esta tecnologia ajuda a concretizar fisicamente as ideias, nas diversas áreas, na forma de protótipos. Como tal, na década de 1980 começou o desenvolvimento da prototipagem rápida. A indústria reconhece Charles Hull como o "pai" desta tecnologia. Este foi o co-fundador da empresa americana *3D Systems* e patenteou o primeiro processo de fabrico aditivo conhecido em 1986, a estereolitografia (SLA) [1; 2]. Naquela época, a variedade dos materiais disponíveis era muito escassa, a qualidade das peças era muito baixa, o processo de fabrico era lento, demasiado caro e limitava-se a peças pequenas [2].

Hoje em dia, o termo fabrico aditivo é mais geral, englobando tanto a filosofia de fabrico como as diferentes tecnologias desenvolvidas. Rapidamente se percebeu, com os avanços tecnológicos, que o nome Prototipagem Rápida já não seria adequado às suas capacidades, uma vez que o fabrico de protótipos se veio a revelar como apenas uma das funcionalidades desta tecnologia. Assim, com o propósito de clarificar a terminologia e facilitar a comunicação entre engenheiros, *designers* e o público, foi aprovada a designação de Fabrico Aditivo como oficial. No entanto, nos dias correntes, o termo Impressão 3D tem sido o termo verdadeiramente usado [3; 4].

Esta tecnologia caracteriza-se por um processo de *bottom up* em que a informação contida pelo ficheiro CAD é processada pelo equipamento e posteriormente ocorre a adição de material em sucessivas camadas umas em cima das outras de modo a se formar o protótipo ou produto final [5]. A forma como é adicionado o material nesta tecnologia, permite uma maior precisão e controlo em relação aos métodos tradicionais [6; 7].

2.2 Vantagens e Desvantagens

As empresas têm sido submetidas a pressões que visam a redução de custos e prazos de entrega, sendo, ao mesmo tempo, confrontadas com a necessidade de aumentar a qualidade e o desempenho de novos produtos lançados no mercado, o que levou à necessidade de recorrerem às tecnologias de fabrico rápido.

2.2.1 Liberdade de Geometria

A grande vantagem da construção de um produto em camadas assenta na possibilidade de produção de peças complexas, cujas formas seriam mais difíceis de conceber recorrendo a outro processo. As camadas, de espessura pré-determinada, são sobrepostas de forma ordenada até se obter o produto final. Escolhendo o processo adequado, é possível a obtenção de um produto sem qualquer recurso a ferramentas adicionais na sua fase de construção. Como já é possível a conversão direta do *design* para o componente final, havendo a possibilidade de uma elevada personalização e flexibilidade, é possível o fabrico de modelos tridimensionais complexos [3; 6; 8; 9; 10].

2.2.2 Materiais

Embora se tenha observado um crescimento acelerado de novas soluções, a gama de materiais disponível ainda é limitada. Os materiais disponíveis ainda se encontram muito associados a polímeros, a uma pequena gama de cerâmicos e compósitos e alguns metais e ligas. Posto isto, existe um impulso por parte das empresas responsáveis pela comercialização das diferentes tecnologias do FA para o estudo de novos materiais. Uma das grandes vantagens do uso desta tecnologia é a possibilidade da obtenção de peças com diferentes materiais, permitindo uma otimização estrutural do componente produzido. No entanto, as propriedades mecânicas ainda não são as desejadas, pois as múltiplas interfaces de ligação de material poderão causar defeitos no produto.

Uma outra vantagem deste método é que não existe praticamente desperdício de material quando está a decorrer a produção do componente. No entanto, enquanto que a maioria dos metais usados do fabrico aditivo são recicláveis, a maior parte dos polímeros não são, devendo-se minimizar o uso de material que irá servir de base para toda a peça. Assim, tendo em conta a preservação do meio ambiente, é necessário começar a adoptar uma perspectiva *cradle to cradle* de modo a que se tenha em conta o momento do fabrico do material até ao fim do seu ciclo de vida [3; 6; 8; 9; 10].

2.2.3 Custos

Atualmente, a escolha deste processo para a produção em série é bastante limitada em termos de rentabilidade, uma vez que a obtenção de múltiplas peças envolve grandes custos e tempo. Sendo assim, o fabrico aditivo é apenas sustentável para reduzidos volumes de produção. A diferença de preço entre o FA e as outras tecnologias de produção quando é necessário produzir um elevado número de componentes a preços baixos é significativa, tornando-se, assim, difícil a transição do sistema tradicional para as tecnologias do fabrico aditivo. Esta diferença deve-se a vários fatores, entre eles, a disseminação pelo universo industrial, que tem como consequência a frequência com que estes são usados,

o baixo número de empresas que estão presentes neste ramo e o investimento para a investigação de novos materiais. A exclusividade de materiais associados às empresas que comercializam sistemas de FA faz com que, para o mesmo material, o preço seja mais elevado para as tecnologias aditivas quando comparadas com as tradicionais. No entanto, atualmente, tem-se verificado uma diminuição de custos, devido à expiração de patentes de muitos processos e ao surgimento de equipamentos de baixo custo com código aberto. Por exemplo, com a nova patente FFF (Fabrico por Filamento Fundido) o preço desta tecnologia desceu substancialmente.

Este tipo de tecnologia permite a produção de peças *in situ*, o que evita custos adicionais de transporte. A possibilidade de obtenção de uma peça, quase sempre, sem recorrer a operações de pós-processamento permite uma entrada mais rápida no mercado dos componentes produzidos e promove também uma redução de custos [3; 6; 8; 9; 10].

2.3 Princípio de Funcionamento

Os sistemas de fabrico aditivo partilham uma série de etapas para a construção dos modelos, desde a sua modelação num programa CAD até á obtenção do produto final [11; 12; 13]. A Figura 2.1 ilustra as diferentes fases dos processos de fabrico aditivo.



Figura 2.1: Etapas do Fabrico Aditivo, adaptado de [14].

Etapa 1: Modelação de um ficheiro 3D

Criação de um modelo 3D utilizando programas CAD (CATIA, SolidWorks, entre outros) da peça a ser projetada.

Etapa 2: Conversão para o formato STL

O modelo tridimensional é convertido no formato STL. Este formato aproxima a superfície do modelo sólido através de triângulos, que compõem uma malha em toda a superfície do modelo obtido do CAD. Quanto menor forem estes triângulos melhor a aproximação da superfície, mas maior é o tamanho do arquivo, aumentando o tempo de processamento do ficheiro na máquina.

Etapá 3: Manipulação do ficheiro STL

Um programa de pré-processamento prepara o ficheiro STL, tendo em conta os vários parâmetros de impressão. Os parâmetros de impressão mais relevantes a ter em conta são os seguintes: espessura das camadas, o tipo de preenchimento das peças, a orientação da deposição, a largura dos filamentos depositados, a temperatura de extrusão e temperatura da cama. Estes influenciam o acabamento superficial das peças, as propriedades mecânicas e a resolução geométrica.

Etapá 4: Configuração da máquina

As máquinas constroem a peça a partir das diferentes matérias-primas. No entanto, é sempre necessária a sua calibração. A maioria destes equipamentos são bastante autónomos, necessitando de pouca intervenção humana.

Etapá 5: Construção física do produto e pós-processamento

A primeira camada do modelo físico é criada com a adição do material em sucessivas camadas, umas em cima das outras, é formado o produto final. O pós-processamento engloba, se necessário, atividades de cura, remoção do componente da máquina e de qualquer estrutura de suporte.

Este processo revela-se simples com um pequeno número de etapas em contraste com os métodos tradicionais, que necessitam de um elevado número de operações e ferramentas.

2.4 Tecnologias de Fabrico Aditivo

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [15], os processos de fabrico aditivo são classificados em sete categorias (Tabela 2.1) [7]. Estes processos diferem uns dos outros em termos de técnicas usadas, tipo de material usado e na forma como ocorre a deposição das camadas [9; 11]. Na referida tabela encontra-se informação sobre variações do processo e materiais disponíveis para cada categoria. Para cada tecnologia as máquinas variam entre elas em termos de velocidade de fabrico, espessura das camadas, volume de construção, gama de materiais e precisão [6].

Em relação aos materiais utilizados, o fabrico aditivo é capaz de produzir objectos funcionais com os seguintes materiais: metais, cerâmicos, polímeros, nano-materiais, materiais de origem biológica, entre outros, de modo a serem processados em estruturas 3D [6; 16; 17].

Tabela 2.1: Classificação dos principais processos de Fabrico Aditivo.

Categoria	Processo/Tecnologia	Material
Fotopolimerização	Estereolitografia (SLA)	Resinas curáveis por UV Ceras Cerâmicos
Jato de material	Modelação por Jato Múltiplo (MJM)	Resinas curáveis por UV Ceras
Jato ligante	<i>3D Printing</i> (3DP)	Compósitos Polímeros Cerâmicos Metais
Extrusão de material	Modelação por Extrusão de Plástico (FDM)	Termoplásticos Ceras
Fusão em camadas de pó	Sinterização seletiva a laser (SLS) Fusão seletiva a laser (SLM) Fusão por feixe de eletrões (EBM)	Termoplásticos Metais Metais Metais
Laminação de folhas	Fabricação de objetos por camadas (LOM)	Papel Metais Termoplásticos
Deposição de energia direta	Deposição de metal a laser (LMD/LENS) Fabrico aditivo por feixe de eletrões (EBAM)	Metais Metais

2.5 Aplicações

O número de empresas e a disponibilidade de materiais tem vindo a crescer nos últimos anos. Assim, grandes empresas como a *Airbus*, *Boeing*, *GE*, *Ford* e *Siemens* estão a apostar cada vez mais neste tipo de fabrico [6].

Tendo a medicina uma enorme importância para a sociedade, o número de aplicações das tecnologias aditivas neste ramo tem vindo a crescer ao longo dos anos. Estas, englobam o fabrico completo ou parcial de dispositivos médicos, implantes, próteses customizadas ou mesmo em planeamento cirúrgico [18; 19; 20]. Através de dados obtidos por sistemas de obtenção de imagens corporais, como ressonância magnética (RM) ou tomografia computadorizada (TAC) já é possível criar modelos digitais que posteriormente são convertidos em CAD e a partir destes são produzidos implantes ou próteses necessárias [6].

O conceito de Fabrico Rápido de Ferramentas (FRF) surgiu com o objetivo de produzir ferramentas com geometrias complexas. Recorrendo a esta tecnologia tornou-se possível a produção de moldes de injeção com tempos de fabrico inferiores, moldes com canais de arrefecimento internos e com diferentes materiais que permitem otimizar o seu desempenho térmico e as suas propriedades mecânica [9; 11].

A criação de maquetes com o intuito de se estudar a funcionalidade e a estrutura de um projeto, de modo a que posteriormente consigam convencer os seus clientes a tornar esse projeto uma realidade é de extrema importância para os arquitetos. No entanto, esta pode tornar-se uma tarefa difícil de realizar quando o nível de complexidade começa a ser mais elevado. Servindo-se das diferentes tecnologias de fabrico aditivo, os arquitetos, dispõem de ferramentas valiosas em que utilizando *softwares* de CAD é possível criar os seus modelos num curto período de tempo com uma elevada precisão dimensional [21; 22].

A indústria da aviação e automóvel têm sido dos setores com uma maior evolução nos últimos anos. A possibilidade de obter componentes complexos funcionais que apresentem as mesmas condições de segurança com boas propriedades mecânicas com elevada rapidez é extremamente aliciante [3]. Assim, com a produção de componentes mais leves que cumprem o mesmo propósito que os anteriores, com um tempo de vida útil superior e com um menor uso de energia leva a que diversas empresas presentes neste ramo como, por exemplo, a *GE* e *NASA* a utilizem no desenvolvimento ou melhoramento dos seus componentes [6; 10; 23].

São inúmeras as aplicações que estas tecnologias podem ter. Para além das apresentadas, também pode ser utilizada na educação com a criação de modelos que ajudam na aprendizagem dos alunos [24], na arte [11], no setor alimentar [25] e no setor desportivo [26], entre outras.

Capítulo 3

Fabrico por Filamento Fundido

A tecnologia *Fused Deposition Modeling* (FDM) nasceu, nos finais dos anos 80 do século passado, através de Scott Crump acabando, posteriormente, por ser registada pela *Stratasys*, sendo ainda, nos dias de hoje, uma das grandes empresas de impressão 3D [27]. Contudo, com a expiração de uma das suas patentes, a empresa *RepRap* conseguiu desenvolver o seu próprio sistema de modelação por fusão e deposição, registando-o com o nome de *Fused Filament Fabrication* (FFF), Figura 3.1 [28]. Com o aparecimento desta, houve um maior desenvolvimento das impressoras 3D paralelamente a uma redução dos seus preços devido à maior competitividade existente. Para além disso, a indústria tem adaptado esta tecnologia para uso pessoal, desenvolvendo-a no sentido de melhorar a ergonomia e as dimensões das máquinas, em paralelo com o desenvolvimento de interfaces de modelação de objetos para utilizadores menos qualificados [2].

Neste capítulo foi realizado um enquadramento da tecnologia de fabrico aditivo utilizada na presente dissertação. Foi dividido em quatro secções tendo sido explicado o seu funcionamento, os principais parâmetros de impressão, enunciados e descritas as principais características de dois dos materiais mais utilizados na impressão 3D (ABS e PLA) e por fim, as principais vantagens e desvantagens que esta tecnologia apresenta.

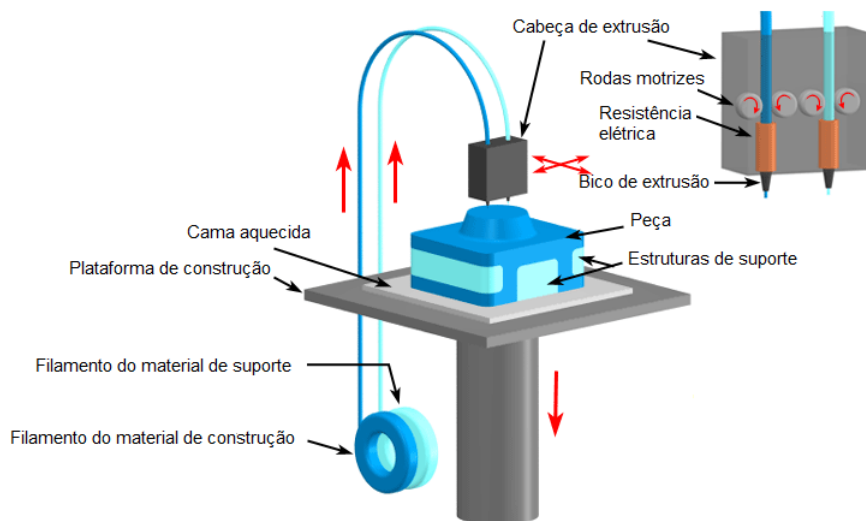


Figura 3.1: Princípio de funcionamento do processo FFF, adaptado de [13].

3.1 Funcionamento

Nas impressoras de FFF os filamentos são puxados através de um mecanismo de rotação com o auxílio de rodas dentadas. Isto permite aumentar o atrito com material que está a ser utilizado na impressão. O filamento entra numa câmara que procede a feira da cabeça de extrusão, esta última, é aquecida por resistências elétricas que permitem fundir o material. A temperatura é regulada usando um termopar localizado na feira da impressora, também designado por *nozzle*, que tem como função registar e informar o controlador de temperatura de impressão. A temperatura de fusão é um dos parâmetros mais importantes de impressão, pois quanto maior, menor é a viscosidade do material, melhorando a sua fluidez à saída. Com temperaturas mais elevadas existe uma maior adesão entre as camadas depositadas, tornando as peças mais resistentes mecanicamente. No entanto, se as temperaturas forem demasiado elevadas, podem ocorrer alterações a nível molecular, o material pode começar a degradar-se, podendo alterar as propriedades mecânicas dos componentes obtidos [12; 13; 29; 30].

O material que sai do *nozzle* é depositado numa base, também designada por cama. Tanto a base como o *nozzle* movem-se segundo os eixos cartesianos, de acordo com os parâmetros de impressão previamente estabelecidos de forma a produzir a peça pretendida [13]. Na deposição dos materiais, a base pode ser aquecida, de modo a evitar deformações indesejadas nas impressões e conferir melhor aderência entre as primeiras camadas e a base. A maior parte das plataformas são de vidro ou alumínio, pois são materiais que permitem uma distribuição uniforme da temperatura na superfície [31].

3.2 Parâmetros de Impressão

Para a tecnologia do FFF, de modo a satisfazer as necessidades dos clientes de acordo com o produto exigido, é necessário identificar as condições iniciais que permitem a otimização deste processo de fabrico. Estas correspondem aos parâmetros de impressão e para o sucesso da obtenção de um determinado componente é necessário determinar quais os parâmetros ótimos [13]. No entanto, devido à complexidade desta tecnologia, torna-se difícil de determiná-los, pois para além de serem numerosos entram em conflito uns com os outros o que irá afetar a qualidade do produto final.

As condições da máquina, o modelo CAD, as propriedades do material e o meio ambiente são todas condicionantes que vão afetar a qualidade do produto final. No entanto, os parâmetros de trabalho e de construção são os que têm mais influência nos *outputs* [32]. Os principais parâmetros de impressão são os apresentados de seguida.

3.2.1 Espessura da Camada

Corresponde à altura dos filamentos nas camadas depositadas. Um valor mais baixo permitirá uma maior resolução dos componentes produzidos e melhor acomodação das camadas, Figura 3.2. Um valor maior possibilita tempos de impressão mais curtos. Para a escolha do valor deste parâmetro é necessário ter em conta a espessura do filamento, diâmetro do bico extrusor e velocidade de impressão [13; 32].

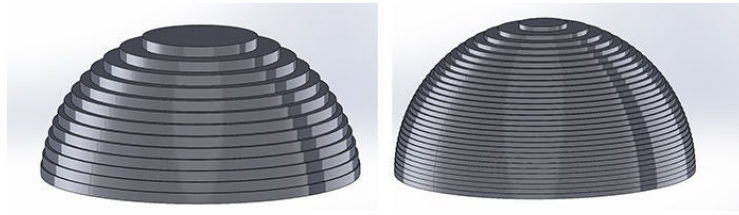


Figura 3.2: Influência da espessura da camada no acabamento de um peça [33].

3.2.2 Orientação da Construção

Define o ângulo que a peça faz com a base de construção, Figura 3.3. É um dos parâmetros mais relevantes, pois vai ter uma grande importância na resistência mecânica do componente obtido. Regra geral, a resistência mecânica é máxima quando a orientação da construção é perpendicular à direção de carregamento, isto é, quando a orientação das camadas é paralela à direção de carregamento. As peças produzidas por FFF são geralmente anisotrópicas, ou seja, as propriedades variam conforme a orientação que se estiver a considerar. Logo, conforme o componente que se pretende produzir e de acordo com as funções e esforços a que irá estar sujeito é necessário definir a orientação de construção ótima [32; 34].

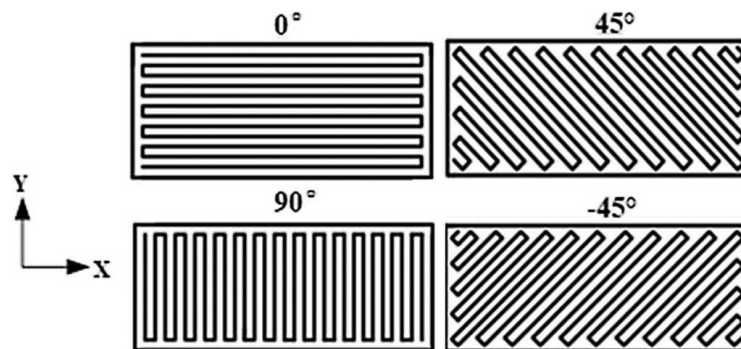


Figura 3.3: Diferentes ângulos de deposição das camadas [35].

3.2.3 *Air Gap* no Enchimento

O *Air Gap* corresponde ao espaçamento que existe entre os filamentos quando ocorre a sua deposição, como se pode observar na Figura 3.4. O valor padrão é quando este é nulo, ou seja os filamentos apenas se tocam. Este também pode ser positivo, ou seja, os filamentos não se tocam havendo, assim, um maior espaçamento entre estes, no entanto, a peça produzida tem uma menor quantidade de material para suportar as cargas e consequentemente a resistência mecânica e a rigidez são menores. O *Air Gap* negativo corresponde ao caso em que dois filamentos ocupam parcialmente o mesmo espaço. Este permite uma ligação mais forte entre os filamentos e torna a peça mais densa, pois coloca-se uma maior quantidade de material para o mesmo volume da peça, acabando por aumentar a resistência mecânica e a rigidez da mesma [36; 37].

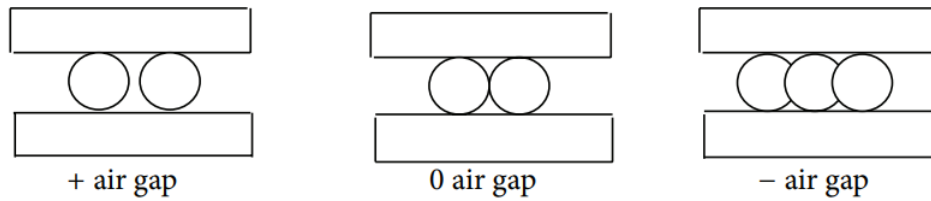


Figura 3.4: Representação de *air gap* positivo (à esquerda), nulo (ao centro) e negativo (à direita) [37].

3.2.4 Preenchimento (*Infill*)

O *infill* corresponde ao preenchimento da área interior de cada camada sendo quantificado em percentagem (Figura 3.5). Para um menor espaço vazio entre camadas recorre-se a um preenchimento de 100%. Quando se pretende que este seja menor é necessário seleccionar a forma de enchimento. É possível escolher um preenchimento em forma de favo de mel ou então depositar os filamentos variando o ângulo de deposição. Este corresponde ao ângulo criado pelo filamento depositado e a direcção positiva do eixo Ox. O critério de escolha deste parâmetro de impressão está relacionado com a rigidez desejada para a peça, tempo de impressão e gasto de material [32; 37; 38].

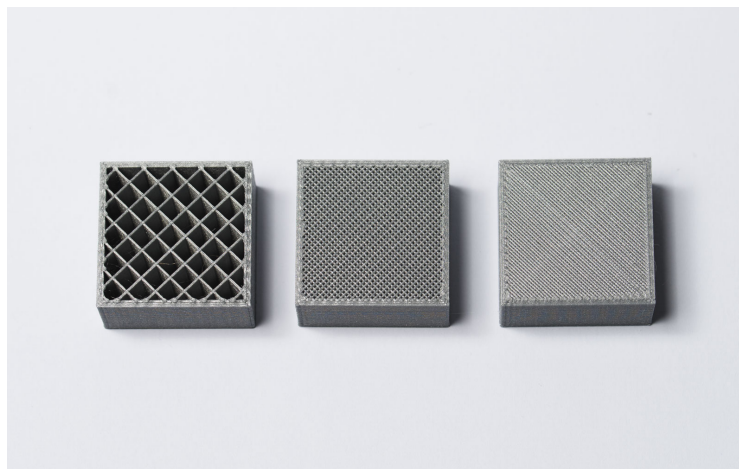


Figura 3.5: Peça com diferentes percentagens de preenchimento [38].

3.2.5 Largura do Filamento

Define a largura do filamento na camada. Algo importante de salientar tem a ver com o facto de a largura deste ser diferente do diâmetro do *nozzle*. O seu valor é múltiplo da largura do bico extrusor [39].

3.2.6 Número de Contornos

É um dos parâmetros que tem mais importância na aderência da peça a produzir à cama da impressora (Figura 3.6). A primeira camada a ser depositada, é a que irá servir de base de toda a peça, sendo a mais importante de todo o processo, pois tendo em conta o número de filamentos depositados a resistência à tração vai variar [38; 39; 40].

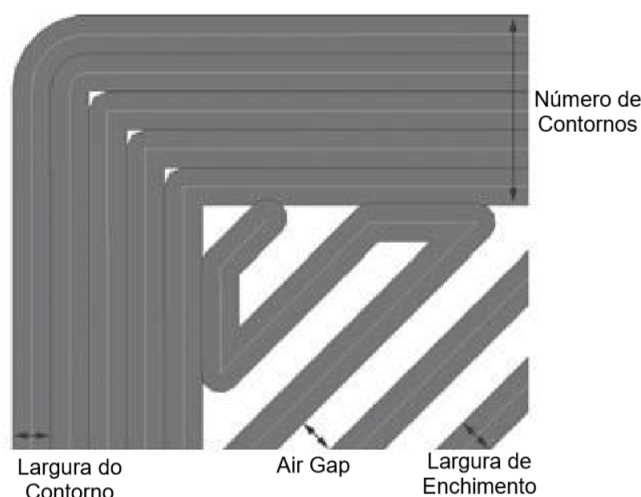


Figura 3.6: Número de contornos da primeira camada de impressão, adaptado de [40].

3.2.7 Velocidade de Impressão

A velocidade de impressão corresponde à velocidade que o extrusor atinge durante os movimentos de deposição do material. Esta está relacionada com o movimento das cabeças de extrusão nos diferentes eixos, podendo haver diferentes valores de velocidade de acordo com a fase de impressão: velocidade da primeira camada, perímetros ou preenchimento. Quando são utilizadas velocidades mais reduzidas, as peças obtidas apresentam uma melhor estabilidade dimensional e qualidade superficial [13].

3.2.8 Temperatura de Extrusão

Corresponde à temperatura de extrusão que o bico extrusor necessita de se encontrar durante o processo de impressão. O valor desta está relacionado com as características do material a ser utilizado na impressão [13; 32].

3.3 Materiais Utilizados

Existe cada vez mais uma maior versatilidade nos materiais utilizados por esta tecnologia de fabrico e teoricamente não existem limitações relativamente aos diferentes tipos de materiais que podem ser utilizados. No entanto, na prática, como esta tecnologia é mais sucedida com materiais com baixo ponto de fusão e baixa condução térmica, torna-se problemática para os metais e cerâmicos devido aos elevados pontos de fusão que apresentam sendo, assim, mais suscetível para os polímeros termoplásticos [2]. Dentro dos polímeros

termoplásticos os mais adequados a este processo incluem: HIPS (Poliestireno de Alto Impacto), PA (Poliamida mais conhecida por *Nylon*), PC (Policarbonato), PET (Poli-etileno Tereftalato), ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno) e PLA (Ácido Polilático). Estes últimos dois são os materiais mais utilizados neste tipo de tecnologia [41].

3.3.1 ABS

O filamento de ABS é um dos materiais mais utilizado pela tecnologia de FFF por ser relativamente acessível de se conseguir e por uma qualidade de fabrico após impresso.

O ABS é um derivado do petróleo tornando-o pouco "amigo" do ambiente. É um termoplástico conhecido pela sua durabilidade e resiliência comparativamente com os outros materiais utilizados no FFF permitindo a obtenção de peças com boa resistência ao impacto, térmica e química.

O ABS é um termoplástico amorfo, apresenta uma baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente 105°C) e devido ao facto de ser amorfo não apresenta uma temperatura de fusão definida podendo ser extrudido a uma temperatura que pode variar de 220 a 240°C. Como este material é muito sensível a variações de temperatura deforma muito facilmente, logo, a sua impressão necessita de ocorrer num ambiente aquecido [42].

Trata-se de um polímero constituído por três monómeros: acrilonitrilo, butadieno e estireno. Existem duas fases distintas neste plástico: uma fase contínua termoplástica de estireno-acrilonitrilo (SAN) e uma outra fase dispersa do elastómero polibutadieno (PB). As características do ABS são determinadas principalmente pela percentagem relativa de cada monómero e respetivas interações e pelas características tanto das fases SAN como PB. O estireno é o componente responsável por conferir uma maior processabilidade e rigidez ao ABS e o acrilonitrilo por aumentar a resistência química e conferir uma maior estabilidade térmica. Por outro lado, o butadieno proporciona uma maior tenacidade [42; 43].

3.3.2 PLA

O ácido polilático (PLA) é um polímero altamente versátil e biodegradável sendo produzido através de recursos 100% renováveis como o milho e a cana de açúcar, fazendo com que tenha sofrido uma grande evolução por parte da indústria [44]. É um material bastante utilizado, principalmente no sector doméstico, pois para além de ser relativamente barato é de mais fácil impressão quando comparado com o ABS. Dentro das vantagens da utilização deste polímero para impressão pode-se destacar o facto de ser "amigo" do ambiente, velocidade de impressão mais elevada, ser impresso sob uma superfície fria apresentado uma menor distorção com o arrefecimento da peça e permite desenhar detalhes de modo mais preciso.

Contudo, o PLA trata-se de um material que apresenta uma baixa resistência térmica. Esta limitação faz com que as peças, quando sujeitas a temperaturas mais elevadas, comecem a deformar. Depois de solidificado, torna-se mais frágil do que o ABS, perdendo propriedades mecânicas à tração [45].

O PLA é um termoplástico que funde a temperaturas inferiores ao ABS. A sua temperatura de fusão é de 180°C, no entanto, o material é geralmente extrudido a uma temperatura que varia entre 190-220°C [45; 46]. O facto da temperatura de extrusão ser menor, significa que o arrefecimento do material é mais uniforme, logo, é menos suscep-

tível a deformações. Esta característica permite a impressão de peças em PLA sem a necessidade de plataformas aquecidas ou a uma temperatura mais reduzida.

3.3.3 Material Reciclado

Os plásticos são essenciais para a sociedade moderna. Eles são produzidos maioritariamente por uma base fóssil e a sua produção tem sido excessiva nos tempos correntes [47]. Assim, a reciclagem é uma alternativa viável e um passo importante para uma economia circular de modo a reduzir o uso de recursos fósseis e a fechar o *loop* do plástico. Consequentemente, a qualidade do plástico reciclado é normalmente inferior quando comparado com o material virgem e, assim, o aumento do seu uso está dependente das propriedades do plástico obtido [48].

A reciclagem tem como objetivo processar materiais utilizados em novos produtos de forma a evitar desperdícios de materiais que podem ser úteis. Este conceito inclui não só a recuperação de material mas também de químicos e de energia a partir dos materiais pós-consumo [48]. A reciclagem pode ser dividida em quatro níveis diferentes: reciclagem primária, reciclagem secundária (mecânica), reciclagem terciária (química) e reciclagem quaternária (energética) [49].

Reciclagem Primária

A reciclagem primária corresponde à reintrodução de resíduos industriais no ciclo para a produção de novos produtos com especificações semelhantes aos originais [50].

Reciclagem Secundária/Mecânica

A reciclagem mecânica corresponde à conversão de resíduos poliméricos provenientes dos RSU (Resíduos Sólidos Urbanos) por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem. Na recorrência a este tipo de reciclagem, é importante a separação dos diferentes polímeros, pois o processamento de materiais misturados resulta na produção de um reciclado de baixa qualidade, comprometendo o limite do número de aplicações a que pode estar susceptível [49].

Numa primeira fase, na reciclagem mecânica existe um processo de triagem com o objetivo de separar cada polímero conforme a sua densidade e composição química de modo a obter o máximo de pureza possível do reciclado final [49; 51].

Este método de reciclagem pode ser realizado por diferentes processos, como a extrusão, injeção ou moldagem. Dependendo da origem de cada resíduo pode incluir etapas, como: triagem, lavagem, trituração, granulação, extrusão e transformação do plástico num produto final (Figura 3.7) [52].

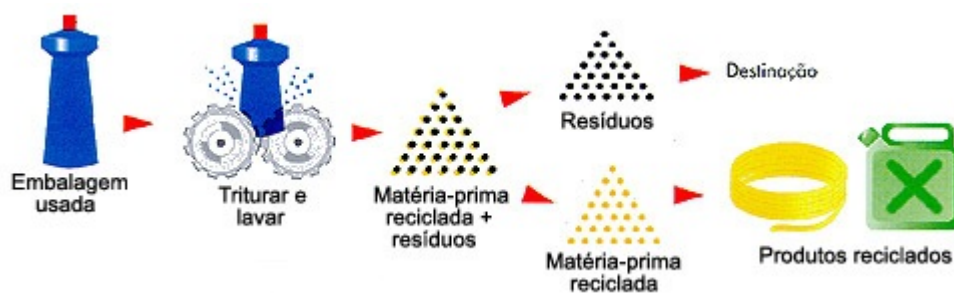


Figura 3.7: Principais etapas do processo de reciclagem mecânica [53].

Reciclagem Terciária/Química

O desperdício de plástico é um tema promissor na produção de químicos e de combustíveis. Os interesses correntes não se caracterizam apenas na reciclagem mecânica e na recuperação de energia, mas também na produção de monómeros ou outras substâncias de baixa massa molecular e de matérias-primas da indústria petroquímica [51].

A reciclagem química (Figura 3.8) corresponde ao processo de reciclagem mais complexo e a técnica associada ao seu sucesso é a despolimerização. Este tipo de reciclagem proporciona um regime industrial rentável e sustentável devido ao seu elevado rendimento e mínimo desperdício [49].

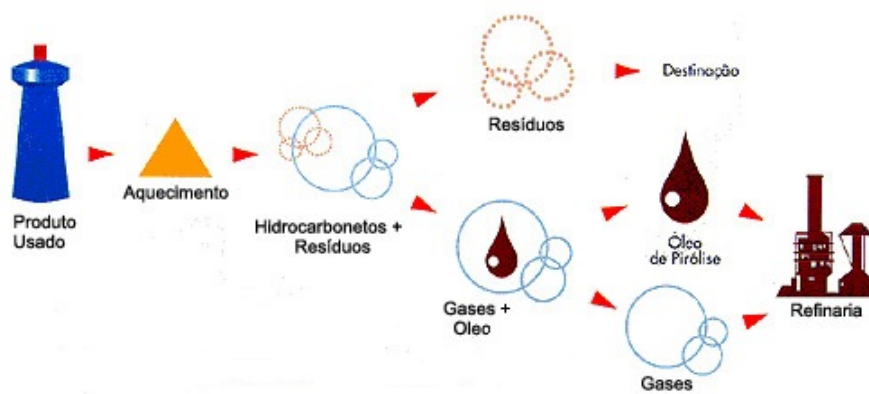


Figura 3.8: Principais etapas do processo de reciclagem química [53].

Reciclagem Quaternária/Energética

Por definição implica a incineração de desperdícios em que através do elevado poder calorífico armazenado nestes materiais se consegue produzir energia sob a forma de calor, vapor e eletricidade, Figura 3.9 [49]. No entanto, só se recorre a este tipo de reciclagem quando o tratamento do material já não é prático ou económico, como é o caso de materiais compostos por polímeros complexos ou produtos perigosos [52]. Apesar de se terminar o ciclo de vida do produto com a produção de energia, esta é sempre preferível do que a sua deposição para aterros. Ajuda também a diversificar a matriz energética e otimizar o espaço em cidades densamente povoadas e com poucas áreas livres para aterros [50]. No entanto, este é o processo que acarreta maiores preocupações ambientais, pois no decorrer das incinerações há a emissão de gases poluentes como: CO_2 , NO_x e SO_x [49].

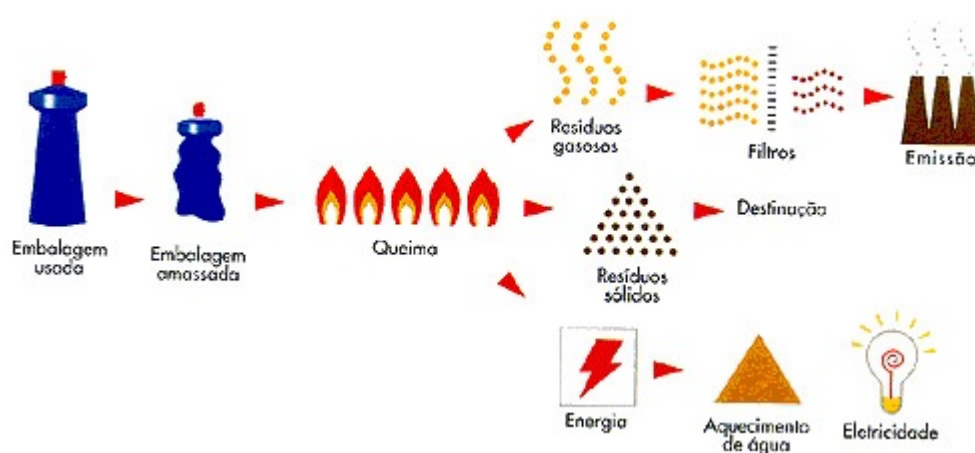


Figura 3.9: Principais etapas do processo de reciclagem energética [53].

Para este trabalho recorreu-se ao processo de reciclagem de mecânica de peças constituídas apenas por ABS com o objectivo da obtenção de granulado que serviria para a produção do filamento e consequentes provetes.

3.4 Vantagens e Desvantagens

Este processo de fabrico tem vantagens e desvantagens na sua utilização [2; 11; 13; 54]. Como vantagens consideram-se as seguintes:

- **Custo de Investimento e Operação** - É um dos processos que requer um investimento relativamente baixo, sendo possível, hoje em dia, adquirir equipamentos para uso doméstico, ambiente académico ou pequenas empresas por um preço a rondar os 500 euros;
- **Disponibilidade de Mercado** - A disponibilidade e variedade de equipamentos existentes no mercado é cada vez maior, existindo impressoras para uso casual até uso profissional;
- **Comunidade** - Existe uma grande comunidade ativa de entusiastas de impressoras de FFF. Havendo diversas plataformas de discussão e de troca de conhecimento acaba por fornecer suporte à utilização deste tipo de equipamentos de impressão.
- **Desperdício Reduzido** - Esta tecnologia apresenta um desperdício de material bastante reduzido, sendo que o único existente ocorre quando é formada a primeira camada de material. No entanto, este posteriormente poderá ser reciclado e extrudido para a formação de novo filamento.

No entanto, também há desvantagens na sua utilização:

- **Tempo de Processamento** - Dependendo da complexidade e das dimensões do componente que se pretende imprimir. Uma simples peça pode demorar horas, enquanto que para peças mais complexas a impressão pode demorar dias sendo, por isso, limitada para cadências de produção baixas.
- **Qualidade de Impressão** - Em relação aos outros tipos de tecnologia de fabrico aditivo, quando utilizada a de impressão, a qualidade de algumas peças ainda não é a desejada, quando, por exemplo, a rugosidade é elevada. Há também limitações quanto à complexidade e tamanho das geometrias impressas.
- **Materiais** - A diversidade de materiais que se pode utilizar nesta tecnologia é ainda bastante reduzida. A maior parte dos materiais que são utilizados para impressão são os termoplásticos e apesar de muito polivalentes, as aplicações das peças impressas são limitadas pelas suas características mecânicas e propriedades físicas.

Capítulo 4

Nanomateriais

As nanociências e nanotecnologias são novas abordagens à investigação e desenvolvimento que se referem ao estudo dos fenómenos e manipulação de materiais às escalas atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente das de grande escala. Nos últimos anos, a ciência e tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção, pela expectativa que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente [55].

Espera-se que o avanço da nanotecnologia estimule não apenas a exploração de novas teorias, mas também se torne uma nova força motora de crescimento económico neste século [56]. Atualmente, a nanotecnologia, englobando as engenharias e tecnologias, envolve áreas como a biotecnologia, eletrónica, computação, energia, saúde e compósitos [57].

A nanotecnologia é um processo que lida com dimensões entre 1-100 nanómetros. Os nanomateriais cobrem uma gama de materiais de alto potencial para aplicações industriais, divididos em sete categorias: nanomateriais à base de carbono, nanocompósitos, metais e ligas, nanomateriais biológicos, nanopolímeros, nanovidros e nanocerâmicos [57].

Nos parágrafos que se seguem far-se-á referência à sua constituição, principais propriedades e potenciais aplicações. Na secção 4.2 fez-se referência a nanocompósitos de matriz polimérica e a estudos que envolveram a mistura entre os materiais utilizados na presente dissertação (ABS e nanotubos de carbono) que permitiram caracterizar as suas propriedades mecânicas.

4.1 Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais conhecidos de quase toda a matéria viva existente na Terra, para além de ser o principal componente em diversos alimentos, fármacos e tecidos. Tem uma grande flexibilidade para fazer ligações, consequência das diferentes hibridizações que resultam numa quantidade elevada de formas alotrópicas existentes na natureza. Na sequência da descoberta de Harold Kroto, em 1985, de uma nova forma alotrópica de carbono elementar, conhecido por fulereno, surgiu o interesse no estudo de estruturas baseadas no carbono puro, levando à descoberta de novas formas, incluindo os nanotubos de carbono (NTC) [58; 59].

Os NTC foram sintetizados pela primeira vez em 1991 pelo físico japonês e desde então as suas propriedades têm vindo a ser intensivamente estudadas desde o ponto de

vista experimental quanto teórico [57; 58]. Os NTC resultam do enrolamento de folhas de grafite, dando a origem a cilindros ocos com uma ou mais paredes, onde predominam as interações de Van de Waals entre carbonos. Existem principalmente dois tipos de NTC, conforme as suas paredes sejam constituídas por uma ou várias folhas de grafeno: os nanotubos de carbono de paredes simples (*Single Walled Carbon Nano Tube* - SWCNT) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi Walled Carbon Nano Tubes* - MWCNT) [59; 60].

O número de camadas que os NTC possuem (SWCNT ou MWCNT), o número de camadas concêntricas (no caso dos MWCNT), o seu diâmetro e a forma como as folhas de grafite estão enroladas de modo a formar a parede dos NTC tem influência nas suas propriedades. Uma forma de representar as características e propriedades dos NTC, desde as suas propriedades estruturais (como o seu diâmetro) até às suas propriedades electrónicas, passando pelo facto de ser condutor ou semiconductor, é através do seu vector quiral. Os NTC podem apresentar uma estrutura quiral ou não quiral, os nanotubos quirais são assimétricos, enquanto que os não quirais são simétricos, podendo ter uma estrutura de *armchair* ou *zig-zag* [56; 58; 59; 61]. As estruturas quirais e não quirais dos NTC são ilustradas na Figura 4.1.

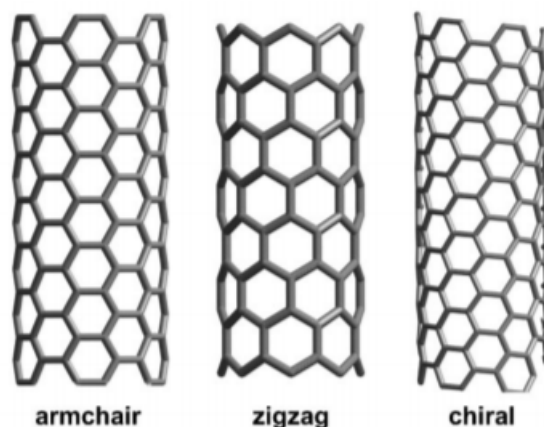


Figura 4.1: Diferentes tipos de quiralidade dos nanotubos de carbono [62].

Devido à sua estrutura, os NTC apresentam excelentes propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas [63]. Para além destas, a baixa densidade, a elevada resistência e rigidez tornam os NTC excelentes candidatos para substituir ou complementar reforços convencionais utilizados no processamento de nanocompósitos. As propriedades dos nanotubos, tal como já foi dito anteriormente, dependem de alguns fatores: diâmetro, comprimento dos tubos, da sua estrutura, morfologia e arranjo atómico e também do modo como foram produzidos [58; 59; 61; 64].

Propriedades mecânicas dos NTC

As fortes ligações covalentes $C = C$ entre os átomos de carbono das ligações covalentes na orbital sp^2 fazem com que os NTC sejam dos materiais conhecidos atualmente que apresentem um maior valor de dureza [65].

Através da literatura, observa-se que os NTC apresentam características notáveis: um alto módulo de elasticidade, uma grande deformação elástica, uma elevada capacidade de absorver deformações sem a quebra da sua estrutura e uma baixa densidade [65; 66]. Na Tabela 4.1, encontram-se os valores das propriedades mecânicas dos SWCNT e dos MWCNT em comparação com um metal convencional, o aço.

Tabela 4.1: Comparação das propriedades mecânicas entre NTC e aço, adaptado de [65; 66].

	SWCNT	MWCNT	Aço
Tensão de rotura [GPa]	100	63	0,4
Módulo de Elasticidade [GPa]	1500	1000	200

Como se pode observar, o módulo de elasticidade dos NTC é de cerca de 1000 GPa, sendo 5 vezes maior do que o do aço. Em relação à tensão de rotura, no caso dos MWCNT, pode atingir valores de 63 GPa, o que representa um aumento de 150 vezes o valor do aço.

Propriedades elétricas dos NTC

As propriedades elétricas dos NTC dependem do seu diâmetro e da sua quiralidade. Estes são bons condutores elétricos porque possuem eletrões livres na orbital sp^2 [66]. No caso de manifestar uma estrutura de *armchair* apresenta características metálicas enquanto que os de *zig-zag* e quiral podem mostrar comportamentos metálicos ou de semicondutor [59; 61; 66]. Para os SWCNT diversos estudos revelam que estes se comportam como fios quânticos puros, estando os seus eletrões localizados ao longo do eixo do tubo [66]. Os MWCNT comportam-se como fibras de carbono: para temperaturas elevadas pode ser comparado com o modelo usado para a grafite, enquanto que para temperaturas mais baixas apresentam aspectos quânticos de transporte tridimensional. Estes eletrões deslocalizados podem mover-se por toda a rede do nanotubo, conduzindo corrente elétrica ao longo da superfície [56]. As propriedades eletrónicas entre os dois tipos de NTC são semelhantes devido ao fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos, no caso dos MWCNT [61; 67]. Recorrendo à literatura, o SWCNT apresentam valores de condutividade elétrica de 10^2 - 10^6 S/m e de densidade de corrente elétrica igual a 10^9 A/cm². No caso dos MWCNT apresentam condutividades entre 10^3 - 10^5 S/m [63].

Propriedades térmicas dos NTC

As propriedades térmicas dos NTC estão relacionadas com o número de fotões existentes e no comprimento que este podem percorrer [66; 68]. Para além disso, devido à elevada condutividade térmica da grafite, a condutividade térmica dos NTC, ao longo do eixo do tubo, quando comparada com outros materiais constituídos à base de carbono é das mais elevadas [69]. Em medições experimentais, valores de condutividade térmica de 3000 W/mK foram obtidos para MWCNT à temperatura ambiente [66; 70]. Os SWCNT registaram valores entre 3000-6000 W/mK [63; 70]. Existem outros factores que

influenciam as propriedades térmicas dos NTC: arranjo atômico, diâmetro e comprimento do tubo, defeitos na estrutura e na presença de impurezas [68].

Aplicações

Os nanomateriais à base de carbono são amplamente mencionados no campo das aplicações de energia e têm potenciais aplicações nas áreas de armazenamento de hidrogênio e de energia elétrica. As pilhas e os condensadores são as aplicações mais proeminentes na área do armazenamento de energia. As células solares e células combustíveis são outros exemplos de possíveis aplicações de nanomateriais à base de carbono, ainda nesta área de aplicação. Os biossensores correspondem a uma das áreas deste material mais citada na literatura. Uma outra aplicabilidade interessante é a sua utilização para filtros e, para além disto, foi também reconhecido que, para os nanomateriais à base de carbono, a investigação de transplantes e engenharia de tecidos é de maior interesse [56; 57; 60; 66; 67].

4.2 Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Um compósito é por definição constituído no mínimo por dois ou mais materiais, onde cada um influencia as propriedades do material final. Este pode ser classificado de acordo com a sua matriz: polimérica, cerâmica, metálica, entre outros. Os nanocompósitos são um subconjunto dos materiais compósitos, que apresentam propriedades únicas e um elevado potencial de desenvolvimento e aplicação. Nestes, pelo menos um dos materiais tem dimensões na ordem de grandeza dos nanómetros. A preparação de um nanocompósito tem como objetivo conferir à matriz melhores propriedades físicas e químicas, como propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Existem duas fases: a fase contínua (matriz) que confere maleabilidade e ductilidade e a fase descontínua (fase dispersa) que confere resistência.

As propriedades únicas que os NTC nos proporcionam (mecânicas, elétricas e térmicas) têm suscitado uma grande investigação no desenvolvimento de compósitos poliméricos, permitindo um elevado número de aplicações em diversas áreas. No entanto, a insolubilidade em água e em solventes orgânicos, assim como a sua forma de dispersão não ser a desejada, uma vez que há a tendência da formação de aglomerados que a dificultam, correspondem a alguns dos problemas que este material apresenta. Assim, é necessário melhorar a adesão dos NTC à matriz de modo a permitir uma eficiente transferência de tensões e possibilitando a melhoria das propriedades dos materiais compósitos.

Wei Zhang *et al* [71] avaliaram as propriedades mecânicas do ABS e dos nanocompósitos NTC/ABS e fibra de carbono/ABS (FC/ABS). Foi usado ABS puro, ABS/NTC com concentração de 8 wt.% e FC/ABS com concentrações de 15 wt.%. Na impressão dos provetes foram usados três ângulos (0°, 45° e 90°) e três velocidades de impressão (40, 60 e 80 mm/s), mantendo-se a temperatura do nozzle a 230°C e a temperatura da cama a 110°C.

Quando realizados os ensaios de tração, verificaram que os maiores valores de flexão no eixo dos Y foram obtidos para o ABS, apresentando a maior curvatura, e os menores valores para o nanocompósito FC/ABS.

Também caracterizaram a porosidade dos diversos materiais recorrendo a uma to-

mografia computadorizada, verificando que quanto maior a velocidade de impressão maior eram os valores de porosidade obtidos. Mantendo a orientação a 0° e para as diferentes velocidade de impressão, foram obtidos os valores de porosidade de 0,51%, 0,82% e 3,23%, respetivamente. Isto pode ser explicado segundo os diferentes tempos de arrefecimento do filamento nas diferentes camadas. Quando é usada uma maior velocidade de impressão a adesão entre os diferentes fios de filamento é menor o que provoca a formação de poros maiores. Variando a orientação do ângulo de impressão (0 , 45 e 90°) para apenas uma velocidade de impressão (60 mm/s) obtiveram os seguintes valores de porosidade: 0,82%, 0,43% e 1,73%, respetivamente.

Comparando os diferentes materiais (ABS, NTC/ABS e FC/ABS) foram obtidos os valores de porosidade respetivos: 0,48%, 2,39% e 8,54%. Os materiais nanocompósitos apresentaram os piores valores, porque a dispersão do material não foi a desejada, havendo a formação de aglomerados de material durante a impressão.

Vishwas. M *et al* [72] estudaram a otimização dos parâmetros de impressão em ABS. Os parâmetros estudados foram a orientação, espessura das camadas e a espessura do contorno. Foram produzidos 9 provetes, com as características apresentadas na Tabela 4.2, tendo como objetivo estudar as propriedades mecânicas das diferentes combinações.

Tabela 4.2: Diferentes combinações dos ensaios realizados, adaptado de [72].

Ensaio	Parâmetros		
	Espessura das Camadas (mm)	Orientação ($^\circ$)	Espessura do Contorno (mm)
1	0,1	0	0,4
2	0,1	15	0,8
3	0,1	30	1,2
4	0,2	0	0,8
5	0,2	15	1,2
6	0,2	30	0,4
7	0,3	0	1,2
8	0,3	15	0,4
9	0,3	30	0,8

Recorrendo a ensaios de tração, a combinação que suscitou o melhor resultado foi a 5, como uma espessura de camada de 0,2 mm, orientação de impressão de 15° e uma espessura de contorno de 1,2 mm, tendo-se obtido uma resistência à tração de 26,41 MPa. Também concluíram que para este material, o parâmetro com maior influência nos resultados foi a orientação do ângulo de impressão das camadas, seguindo-se a espessura da camada inicial.

Ahmad Nawaz Khan *et al* [73] prepararam e estudaram os efeitos da adição de SWCNT a uma matriz de ABS. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura por solução

com concentrações de 0,05, 0,24, 0,5 e 1,2 vol%.

Recorrendo ao teste de DSC foi possível observar o comportamento térmico do nanocompósito. A temperatura de transição vítrea do ABS é de 104,5°C e com a inserção de NCT 0,24 vol% aumentou para 109,4°C. No entanto, com o aumento da concentração de NTC, os autores verificaram uma descida da Tg para 105°C devido à formação de aglomerados de material havendo assim uma menor dispersão deste pela matriz.

Em termos das propriedades mecânicas, foi possível observar que, de um modo geral, estas são melhoradas com a incorporação dos NTC. O valor máximo da resistência à tração foi obtido para concentrações de 1 wt.% de SWCNT, havendo um aumento de 48% em relação à observada no ABS puro, passando de 20,5 para 30,4 MPa. Para concentrações superiores, o aumento foi pouco significativo, sendo de apenas 2,5% tendo-se obtido o valor de 20,7 MPa. Este fenómeno foi justificado pela formação de aglomerados de nanotubos na matriz. A deformação é menor com a adição dos SWCNT, verificando-se uma diminuição de 50% para concentrações de 2,5 wt.% passando de 10,7 para 5,4. Em relação ao módulo de Young, houve um aumento de 103%, passando de 511 para 1030 MPa na concentração de 1,0 wt.%. Para concentrações superiores, o aumento foi mais ligeiro, tendo-se obtido o valor de 708 MPa para 2.5 wt.%.

H. Sezer *et al* [74] também estudaram as propriedades mecânicas do nanocompósitos de MWCNT/ABS com concentrações de 1, 3, 5, 7 e 10 wt.%, obtidos através de mistura por fusão, a uma velocidade de 100 rpm e a uma temperatura de 240°C durante 5 min, de modo a evitar a degradação do ABS. Posteriormente, o material foi extrudido a 235°C e impresso com uma temperatura da cama de 110°C, temperatura de extrusão de 245°C e com uma velocidade de impressão de 30 mm/s. Uma das dificuldades encontradas durante a fase de impressão foi a obstrução do *nozzle* pela formação de aglomerados que levavam à sua obstrução. Esta pôde ser minimizada com uma melhor tolerância dimensional do filamento. Outro problema foi que para concentrações superiores de MWCNT havia a quebra do filamento durante este processo.

Na caracterização das propriedades mecânicas observaram-se aumentos significativos para as maiores concentrações de MWCNT. Para 1 wt.% o nanocompósito apresentou uma resistência à tração de 40 MPa. Este valor relativamente baixo pode ser explicado devido à falta de adesão dos MWCNT ao ABS. Quando se aumentou a concentração, verificaram que a concentração que produziu melhores resultados foi a de 7 wt.%, havendo um aumento da resistência à tração para 58 MPa. Em relação ao módulo de Young, os resultados mostraram um acréscimo quase linear com o aumento da concentração de MWCNT na mistura, tendo-se obtido o valor de 1980 MPa para 10 wt.%. Em relação à deformação na rotura, esta diminui em 30% para a concentração máxima (10 wt.%) quando comparada com o ABS puro. Também se concluiu que com o aumento das concentrações o material vai perdendo o seu comportamento dúctil, tornando-se mais quebradiço.

Sithiprumnea Dul *et al* [75] prepararam e estudaram as propriedades físicas da mistura de nanotubos de carbono de parede múltipla e ABS com concentrações entre 2 e 8 wt.%. Inicialmente foi efetuada a secagem do ABS durante 2 horas a 80°C e de seguida, através de mistura por fusão, a uma velocidade de 90 rpm e temperatura de 190°C durante 15 minutos, obtiveram-se os nanocompósitos com as concentrações pretendidas. Por fim, foi feita uma prensagem a quente em placas de 1,2 mm de espessura a 190°C durante

10 minutos a uma pressão de 3,9 MPa. Os resultados mostraram que para 8 wt.% se obtiveram os melhores valores do módulo de elasticidade, aumentando de 2315 para 3068 MPa. Em relação à resistência à tração do nanocompósito, o valor máximo de 46,6 MPa foi obtido para uma concentração de 6 wt.%, tendo diminuído para concentrações superiores. Também concluíram que os fatores que afetam a resistência à tração deste nanocompósito são os seguintes: adesão entre os materiais, quantidade, propriedades e geometria e dispersão na matriz.

Eshwar Reddy Cholleti *et al* [76] estudaram o comportamento mecânico do ABS, mistura por fusão MWCNT/ABS e revestimento de ABS por spray com MWCNT. As percentagens usadas na mistura foram de 80% ABS e 20% MWCNT. Através de ensaios de tração foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas dos diferentes materiais, adaptado de [76].

Propriedade	Mistura MWCNT/ABS	Revestimento MWCNT/ABS	ABS
Tensão máxima à Tração (MPa)	51,5	62	41
Módulo de Elasticidade (MPa)	2125	2350	1955
Deformação à Tração (%)	5,65	4,5	4,1
Tensão máxima à Flexão (MPa)	80	89	68

O revestimento dos MWCNT em ABS puro permitiu aumentar a resistência à tração em 51%, enquanto que na mistura se verificou um aumento de apenas 25,6%. A percentagem de deformação é maior na mistura do que nas outras duas amostras, no entanto, através de um estudo microscópico, foi possível observar, que apesar do resultado, a amostra com maior fragilidade era a do ABS com revestimento dos nanotubos de carbono.

Wei Zhang *et al* [77] avaliaram as propriedades mecânicas do ABS puro e das misturas NTC/ABS e FC/ABS, alterando a espessura das camadas, a orientação das mesmas e a velocidade durante a impressão. Foram usadas três velocidades de impressão: 60, 80 e 100 mm/s para uma espessura de 0,24 mm; três espessuras diferentes: 0,18, 0,24 e 0,30 mm para uma velocidade de impressão de 80 mm/s e orientações de impressão diferentes: 0, 45 e 90°. As concentrações usadas foram: 8 wt.% de nanotubos de carbono e 15 wt.% de fibra de carbono.

Também foi analisada a porosidade das diferentes amostras, tendo-se observado a formação de poros maiores para a orientação de 0°. Nesta, a porosidade foi de 0,82, 9,85 e 4,18% para o ABS, NTC/ABS e FB/ABS, respetivamente. Para 45° havia um menor número de poros para o ABS, no entanto, para os outros dois materiais, para além de um maior número, estes apresentaram uma maior dimensão. O valor da porosidade foi de 0,49, 2,39 e 8,54%, respetivamente. Para a orientação de 90°, a distribuição era semelhante à de 0°, mas os poros eram ligeiramente maiores, tendo-se obtido os valores de 1,87, 1,39 e 6,93%, respetivamente. As primeiras camadas eram as que apresentavam menos e poros mais pequenos. Isto deve-se à elevada temperatura da cama, 110°C, que

é acima da transição vítrea do ABS.

Em relação às propriedades mecânicas, para uma orientação de 0° , foram registrados os maiores valores tanto de resistência à tração como de módulo de elasticidade para as três amostras diferentes: ABS, NTC/ABS e FC/ABS. A resistência à tração foi de $27,69 \pm 2,39$, $29,64 \pm 0,17$ e $39,05 \pm 3,98$ MPa, respectivamente. O módulo de elasticidade foi de 2445 ± 141 , 2522 ± 53 e 5899 ± 215 MPa, respectivamente. Também foi calculado o valor do coeficiente de Poisson para as diferentes amostras, no entanto, houve ligeiras alterações com a mudança de orientação. Em relação às tensões de corte, os NTC/ABS e FC/ABS apresentaram valores muito próximos, no entanto, maiores do que os do ABS.

Sithiprumnea Dul *et al* [78] estudaram diversas propriedades do nanocompósito NTC/ABS com concentrações de 1, 2, 4, 6 e 8 wt.%, obtidos através de mistura de fusão, a uma velocidade de 90 rpm a 190°C durante 15 minutos. Em relação aos parâmetros de impressão, foi usada uma velocidade de impressão de 40 mm/s, uma temperatura da cama de 110°C e uma temperatura de extrusão de 250°C para o ABS puro e 280°C para o nanocompósito.

Recorrendo ao SEM, foi possível observar que ocorreu uma boa dispersão dos nanotubos de carbono na matriz de ABS, não havendo a formação de aglomerados.

Através de um teste DSC, verificou-se que a temperatura de transição vítrea do ABS e do nanocompósito foi de 106°C e de 108°C , respectivamente, o que demonstra que a presença de NTC não tem uma influência significativa na T_g no compósito NTC/ABS.

Através de ensaios de tração foi possível observar que com a adição deste material os valores do módulo de elasticidade e a tensão de cedência aumentaram. Os melhores valores foram obtidos para uma concentração de 8 wt.%, sendo o módulo de elasticidade de 2650 ± 125 MPa e a tensão de cedência de $46,8 \pm 1,2$ MPa.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

Neste capítulo descreve-se todo o processo experimental realizado ao longo da investigação. Numa primeira fase, foi realizado um teste de calorimetria diferencial de varrimento em amostras de ABS virgem (vABS) e reciclado (rABS) com o intuito de se estudar o comportamento térmico. De seguida, o trabalho foi dividido em duas fases. A primeira envolveu apenas o termoplástico ABS (comercial, virgem e reciclado), com a produção de filamento e seguida de impressão de provetes. A segunda também apresentou os mesmos passos do que a primeira, no entanto, previamente, foi realizada uma mistura entre nanotubos de carbono e o ABS, com a finalidade de se produzir um nanocompósito de matriz polimérica. Por fim, para concluir a parte experimental, foram realizados ensaios de tração a todas as amostras preparadas de modo a estudar o seu comportamento mecânico.

5.1 Materiais

Três tipos de ABS foram utilizados para a realização dos ensaios de tração: ABS comercial (cABS), ABS virgem GPM5550S (vABS) e ABS reciclado (rABS). O primeiro foi fornecido na forma de filamento pela empresa LEON3D, o virgem na forma de *pellets* pela empresa SABIC e o terceiro por reciclagem mecânica de peças constituídas apenas por este último termoplástico. O ABS virgem possui uma densidade de $1,05 \text{ g/cm}^3$.

Os NTC utilizados possuem uma densidade de $2,16 \text{ g/cm}^3$, diâmetro entre 20 e 40 nm e um comprimento na gama de 1 e $2 \text{ }\mu\text{m}$. São de parede múltipla e foram sujeitos a um processo de liofilização de modo a tentar assegurar a sua correta secagem e evitar a criação de aglomerados e, assim, favorecer a ligação entre as nanopartículas e a matriz polimérica [79; 80].

Antes da produção de filamento e do teste de DSC, os *pellets* foram secos num forno a 80°C durante 2 horas. Para os nanocompósitos foram utilizados os mesmos parâmetros.

5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) foi a técnica experimental utilizado que permitiu avaliar o comportamento térmico das amostras vABS e rABS. Esta permite obter informação qualitativa e quantitativa com base nas transições que possam ocorrer nos materiais através de processos endotérmicos

ou exotérmicos, ou de mudanças na capacidade térmica. Assim, tentou-se caracterizar as amostras quanto às temperaturas de fusão, temperaturas de transição vítrea e o grau de cristalinidade do material.

Para a realização deste teste, foi utilizado o calorímetro de varredura diferencial *Discovery DSC 250*, da marca *TA Instruments* (Figura 5.1). As amostras utilizadas (vABS e rABS) foram aquecidas de 10°C a 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Como gás inerte utilizou-se o azoto, N₂, com um fluxo de 50 ml/min.

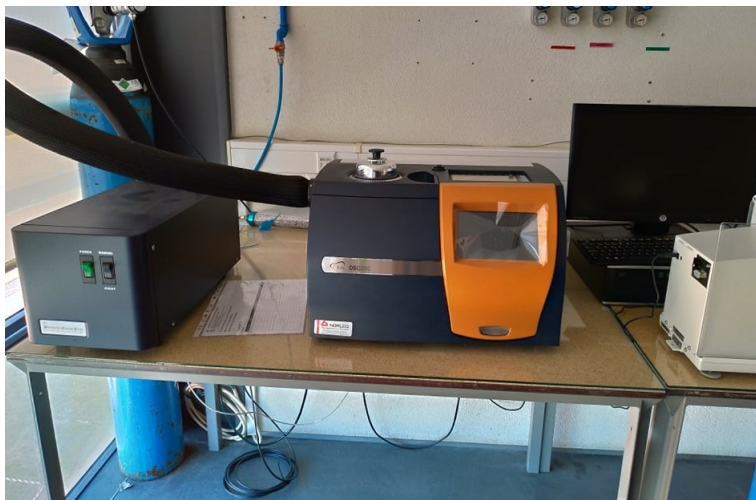


Figura 5.1: *TA Instruments Discovery DSC 250*.

5.3 Mistura por Fusão

Das diversas técnicas usadas no processamento de nanocompósitos de matriz polimérica, a usada nesta dissertação foi a mistura por fusão. O processo foi efetuado na misturadora *Brabender Plastograph EC*, com uma capacidade de 20 cm³, Figura 5.2 (a). As nanopartículas de carbono foram secas com o equipamento *Telstar - LyoQuest* durante 24 horas, de modo a remover a humidade, Figura 5.2 (b). Foram preparados nanocompósitos com três concentrações diferentes: 0,5, 1,0 e 1,5 wt.% como se pode observar na Tabela 5.1. Inicialmente, foi utilizada uma velocidade de 100 rpm a uma temperatura de 220°C durante 10 minutos, no entanto, na fase de extrusão do material, o filamento obtido, tanto para o material virgem como para o reciclado, encontrava-se muito seco, partindo muito facilmente. Também foram observadas porosidades no seu interior o que poderia indicar uma má secagem do material, então, foi aumentado o tempo de secagem e houve uma tentativa de extrusão, contudo, o resultado obtido não se alterou. Concluindo-se que a mistura não teria sido a desejada. Assim, procedeu-se à mudança dos parâmetros de mistura: velocidade de 90 rpm a 190°C durante 15 minutos. Com esta combinação foi possível a produção de filamento com a mistura NTC + vABS. No entanto, com a mistura NTC + rABS foi encontrado o mesmo problema obtido anteriormente. Então, foi testado outra combinação de parâmetros (velocidade de 100 rpm a uma temperatura de 240°C durante 5 min), mas o resultado permaneceu inalterado, não se conseguindo produzir filamento para este material.

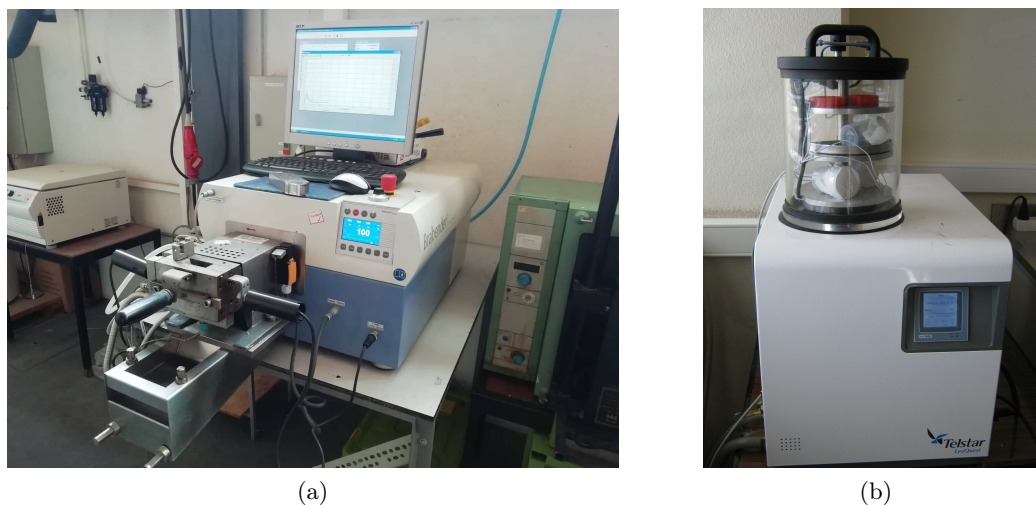


Figura 5.2: (a) Misturadora *Brabender Plastograph EC*, (b) Máquina de Liofilização *Telstar - LyoQuest*

Tabela 5.1: Concentrações mássicas das diferentes amostras.

	Nanopartícula	wt. %
cABS	-	-
NvABS0,5	NTC	0,5
NvABS1,0	NTC	1,0
NvABS1,5	NTC	1,5
rABS	-	-

5.4 Produção de Granulado

Como os materiais vABS e rABS foram fornecidos em *pellets*, este passo foi necessário apenas para a mistura NTC/ABS. O material obtido da misturadora não apresentava as dimensões corretas para o seu uso na extrusora e consecutiva produção de filamento. Assim, com o auxílio de uma trituradora obteve-se o material na forma de granulado (Figura 5.3 (a)).

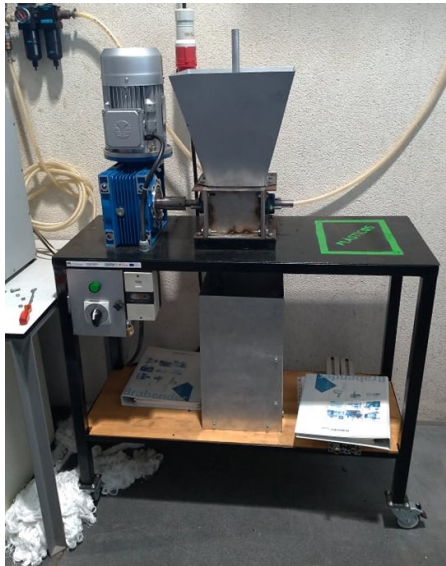
5.5 Produção de Filamento

Antes de ocorrer a extrusão de material, ocorreu a secagem dos materiais (vABS, rABS e NvABS) nas condições referidas anteriormente. Para a extrusão do filamento foi utilizada a extrusora *Noztek Pro*, Figura 5.3 (b).

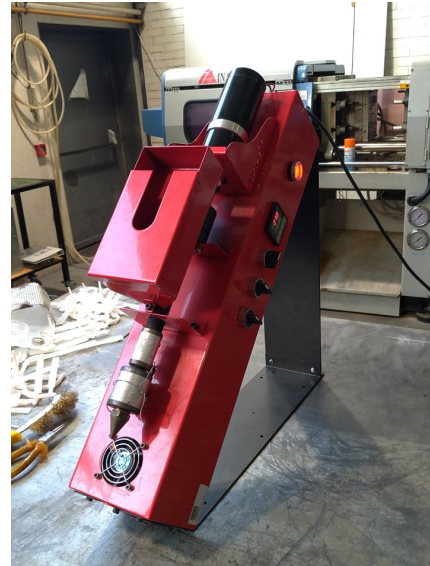
A temperatura de extrusão foi adaptada tendo em conta a qualidade do filamento obtido, tendo-se como preocupação a obtenção de um filamento flexível a uma velocidade de extrusão constante sem a formação de curvaturas de modo a obter com maior precisão as dimensões dos vários filamentos (diâmetros entre 1,55 e 1,75 mm). Para o vABS, a temperatura de extrusão foi de 210°C, enquanto que para o rABS foi de 200°C. Devido ao facto de o material reciclado já ter sido sujeito a mais cargas térmicas do que o vABS, durante a tentativa de extrusão deste a temperaturas mais altas, o filamento obtido encontrava-se muito degradado: era muito seco e quebrava muito facilmente não sendo adequado para a impressão. Para a mistura NTC+vABS a extrusão do filamento ocorreu nas mesmas condições que a do vABS, tendo sido usado o mesmo valor de temperatura. Em relação à mistura NTC+rABS, como já foi dito anteriormente, não foi possível a produção de filamento. Foram testadas temperaturas num leque de 170 a 250°C, no entanto, o resultado permaneceu inalterado. Assim, produziu-se filamento apenas para os materiais vABS, rABS e NvABS.

Quando se mudava de material, teve-se sempre o cuidado de limpar o resto dos termoplásticos de produções de filamento anteriores presentes na extrusora, de modo a minimizar contaminações/misturas entre os plásticos.

Como esta extrusora não possuía enrolador automático, o melhor método de extrusão de filamento foi extrair porções de fio entre 1 e 1,10 m de comprimento que deslizavam sobre uma calha através da ação do próprio peso.



(a)



(b)

Figura 5.3: (a) Trituradora, (b) Extrusora *Noztek Pro*.

5.6 Impressão 3D

Os provetes foram modelados recorrendo ao *software SolidWorks* tendo em conta o provete do tipo 5A presente na norma ISO 527-2:1995, Figura 5.4. O modelo CAD foi convertido em STL e importado para o *software Ultimaker Cura* (programa de pré-processamento) e neste foram definidos os parâmetros de impressão. Este programa dividiu o modelo STL em camadas e gerou o código de impressão (G-code) que foi importado para a impressora. Os parâmetros de impressão mais relevantes são os seguintes: orientação, ângulo de preenchimento, espessura das camadas, largura das camadas, preenchimento, velocidade de impressão, temperatura de extrusão e temperatura da cama.

Foi realizada uma pesquisa tendo em conta trabalhos anteriores que estudaram o efeito dos diversos parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas do ABS, no entanto, alguns destes foram alterados para valores que suscitaram melhores resultados, tendo em conta a impressora e o ambiente em que foram impressos os provetes, Tabela 5.2. A impressora utilizada foi a 3D B2X300 da *BEEVERYCREATIVE*, com duas cabeças de extrusão e cama aquecida, Figura 5.5 (a).

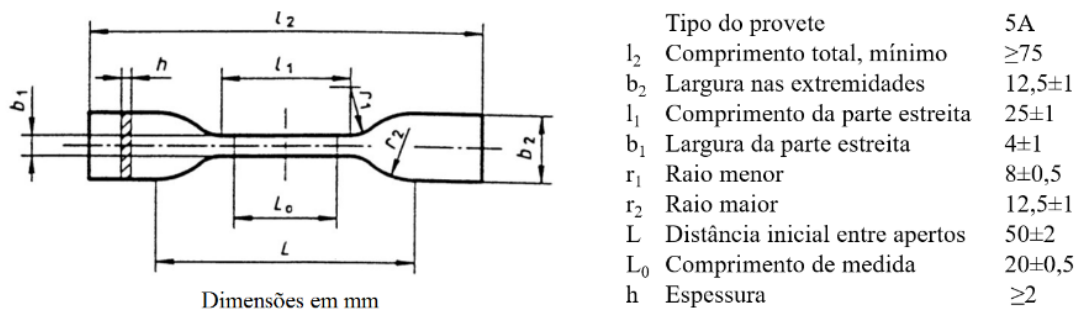


Figura 5.4: Provette do Tipo 5A da norma ISO 527-2:1995.

Um dos parâmetros de impressão mais importante é a temperatura da cama, pois uma má adesão do filamento provoca defeitos no produto final. Como o ABS é conhecido como um dos materiais que suscita mais problemas de impressão devido à sua pobre capacidade de adesão teve-se de recorrer a laca de cabelo para que o provete não descolasse da cama durante a sua impressão. Este foi o parâmetro cujo valor utilizado mais se afastou do encontrado na literatura (110°C), porque para esta temperatura, a meio da impressão, as pontas do provete começavam a descolar da cama e começavam a curvar (*warping*). Como a impressão ocorreu à temperatura ambiente e não num ambiente fechado, para os diferentes tipos de ABS, o valor ótimo foi de 90°C .

Quando se procedeu à impressão utilizando o filamento NvABS houve uma mudança do bico extrusor de latão para um de aço temperado. Estudos revelaram que os nanotubos de carbono corroem o interior do bico extrusor, por isso procedeu-se à sua alteração [81]. Também houve um aumento da temperatura de extrusão para 245°C e uma diminuição da velocidade de impressão de 60 para 40 mm/s, tendo permanecido constantes os restantes parâmetros.

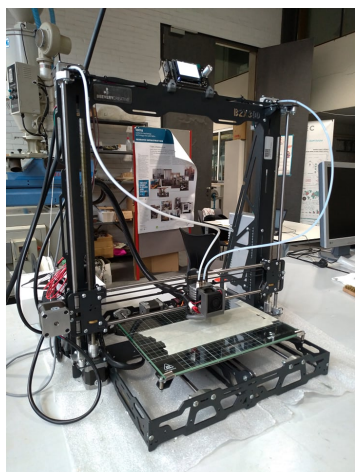
Após várias impressões, o bico começava a fazer fricção na superfície do provete acabando por levar à obstrução do *nozzle*. Como consequência, a máquina deixava de

conseguir puxar o filamento, acabando por se estragar a impressão. Para resolver este problema, era realizado um *cold pull* de duas em duas impressões, ou seja, a limpeza do bico extrusor para evitar a sua obstrução.

Foram produzidos pelo menos 5 provetes para cada combinação (cABS, vABS, rABS e NvABS), sendo efetuado, posteriormente, a inspeção visual da qualidade de impressão e o controlo dimensional antes da realização do ensaio destrutivo, Figura 5.5 (b).

Tabela 5.2: Parâmetros de impressão utilizados.

Parâmetro	ABS	NvABS
Orientação [°]	30	30
Ângulo de Impressão [°]	0	0
Espessura da Camada [mm]	0,1	0,1
Altura da Camada [mm]	0,4	0,4
<i>Infill</i> [%]	100	100
Temperatura da Cama [°C]	90	90
Temperatura de Extrusão [°C]	230	245
Velocidade de Impressão [mm/s]	60	40



(a)



(b)

Figura 5.5: (a) Impressora 3D B2X300 da BEEVERYCREATIVE; (b) Provetes impressos para os diferentes materiais: cABS, vABS, rABS, NvABS.

5.7 Ensaios de Tração

O ensaio de tração é um dos procedimentos mais utilizados para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, tais como: o módulo de elasticidade, tensão de cedência e tensão de rotura. Os provetes produzidos, com forma e dimensões padronizadas, foram submetidos a uma força de tração uniaxial que os alongava até que ocorresse a sua rotura. Para a realização dos ensaios de tração foi utilizada a máquina universal *Shimadzu Autograph AG-X plus* 100 kN, Figura 5.6. Tanto para cada tipo de ABS como para cada concentração da mistura foram realizados 5 ensaios.

Cálculo da Tensão Uniaxial (σ)

A resistência à tração é calculada pela força de tração por área de secção transversal do provete em cada instante do ensaio, através da Equação 5.1.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

- σ - valor da tensão, expressa em MPA;
- F - força medida, expressa em N;
- A - área da secção transversal inicial, expressa em m^2 .

Cálculo da Deformação (ε)

A deformação pode ser calculada em função do alongamento sofrido durante o ensaio através da Equação 5.2 e 5.3.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5.2)$$

$$\varepsilon(\%) = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5.3)$$

- ε - valor da deformação, adimensional ou em %;
- L_0 - comprimento de referência do corpo de prova, expresso em mm;
- A - incremento do seu comprimento entre as marcas de referência, expresso em mm.

Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young (E)

Relação entre a diferença de tensões e a diferença das deformações correspondentes, definida através da Equação 5.4.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (5.4)$$

- E - Módulo de elasticidade, expresso em MPa;
- σ_1 - Tensão, em MPa, correspondente ao valor de deformação $\varepsilon_1=0,05\%$;
- σ_2 - Tensão, em MPa, correspondente ao valor de deformação $\varepsilon_1=0,25\%$.

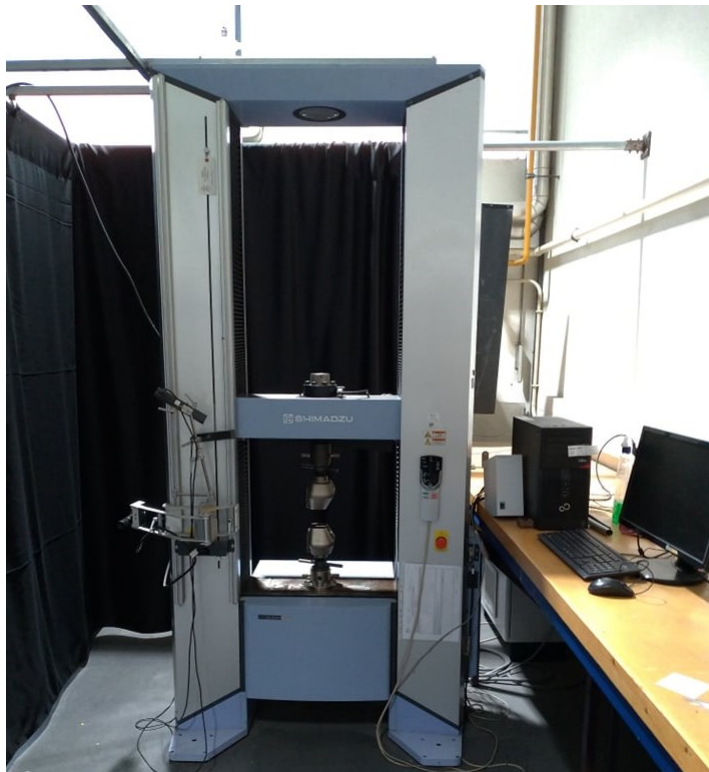


Figura 5.6: Máquina universal *Shimadzu Autograph AG-X plus 100 kN* utilizada para a realização dos ensaios de tração.

Capítulo 6

Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos para o teste de DSC e para os diferentes ensaios de tração realizados. Para a análise do comportamento mecânico foram realizados 5 ensaios para cada amostra, tendo em consideração que os provetes utilizados cumprissem com as dimensões estipuladas pela norma.

6.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

O teste de DSC foi realizado com a finalidade de se caracterizar o comportamento térmico das duas amostras (vABS e rABS). Na Figura 6.1 são apresentadas as curvas de DSC para ambos os materiais. Pela análise dos desvios da linha base é possível qualificar o seu comportamento térmico. Podem existir transições de primeira e de segunda ordem que modificam o comportamento das curvas de DSC. As transições de primeira ordem dão origem à formação de picos provocados por: fusão; perdas de massa da amostra causada por vaporização da água ou presença de aditivos; cristalização; reação de polimerização, entre outros. As transições de segunda ordem não são caracterizadas pela formação de picos, mas pelo deslocamento da linha base em forma de "S". Um exemplo característico são as transições vítreas [82].

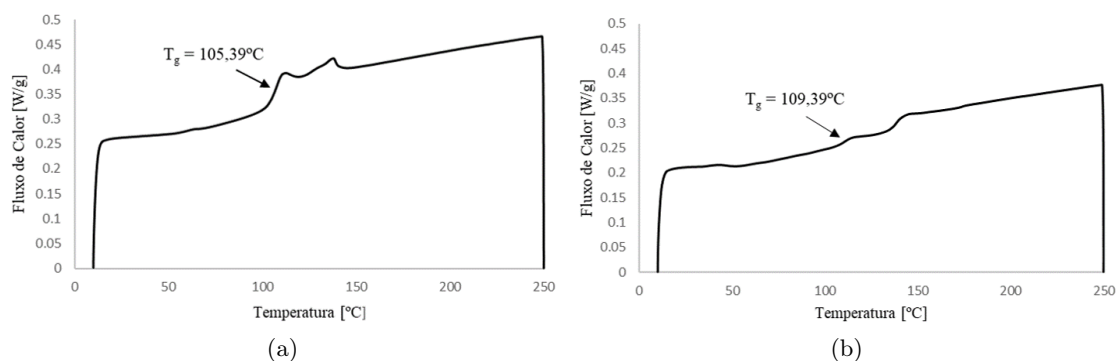


Figura 6.1: Resultados gráficos do teste de DSC: (a) DSC vABS, (b) DSC rABS.

A partir de ambas as figuras, pôde-se confirmar que o ABS é um termoplástico amorfo, ou seja, não apresenta uma temperatura de fusão bem definida, sendo observada apenas a temperatura de transição vítrea de aproximadamente 105°C. Interligando o comportamento das curvas de ambos os gráficos com a informação encontrada na literatura, foi definido o intervalo de temperatura de extrusão de 210 a 240°C, pois, nesta zona, é possível verificar um aumento constante do fluxo de calor em função da temperatura sem haver nenhum sinal de transições, não se comprometendo a fluidez do material na fase de extrusão e de impressão.

6.2 Resultados Ensaio de Tração

Este foi o procedimento que permitiu avaliar o comportamento mecânico de todas as amostras produzidas ao longo da fase experimental. Nas Figuras 6.2 a 6.7 estão representadas as curvas de tensão em função da deformação dos vários materiais utilizados: cABS; vABS e NvABS; rABS. A partir da análise de cada uma das figuras foi possível avaliar as suas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na Tabela 6.1 e representados graficamente na Figura 6.8.

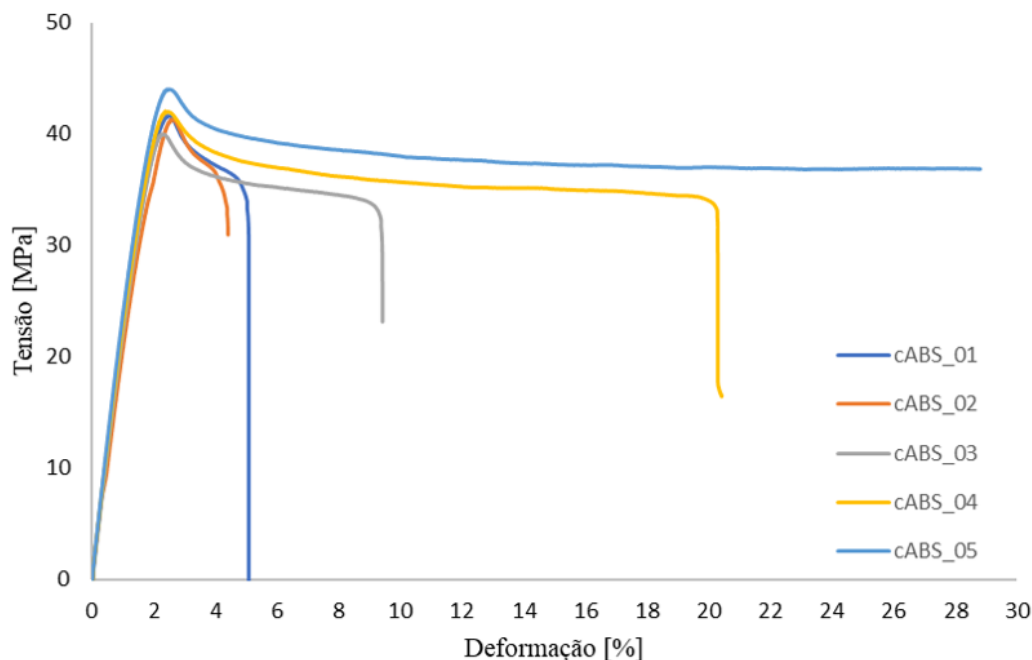


Figura 6.2: Curvas de tensão em função da deformação para o material comercial.

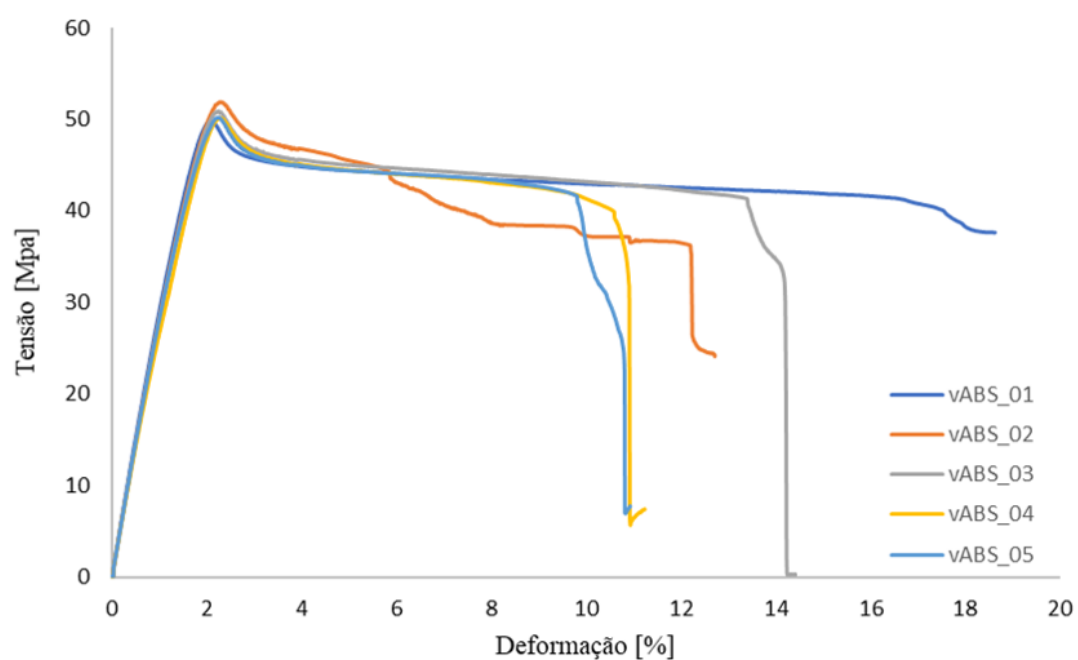


Figura 6.3: Curvas de tensão em função da deformação para o material virgem.

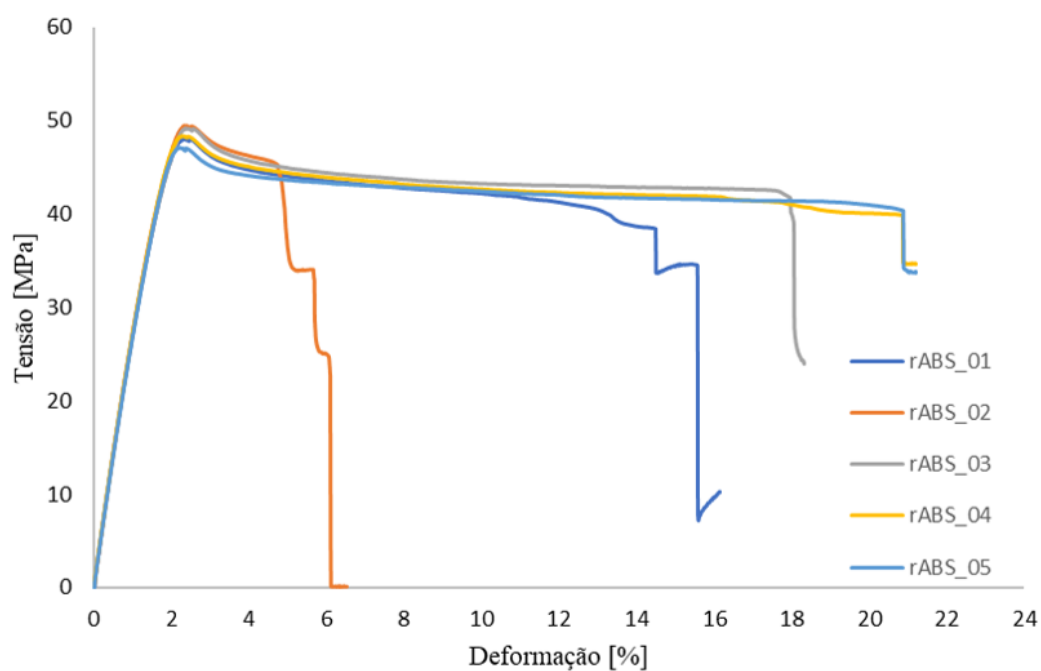


Figura 6.4: Curvas de tensão em função da deformação para o material reciclado.

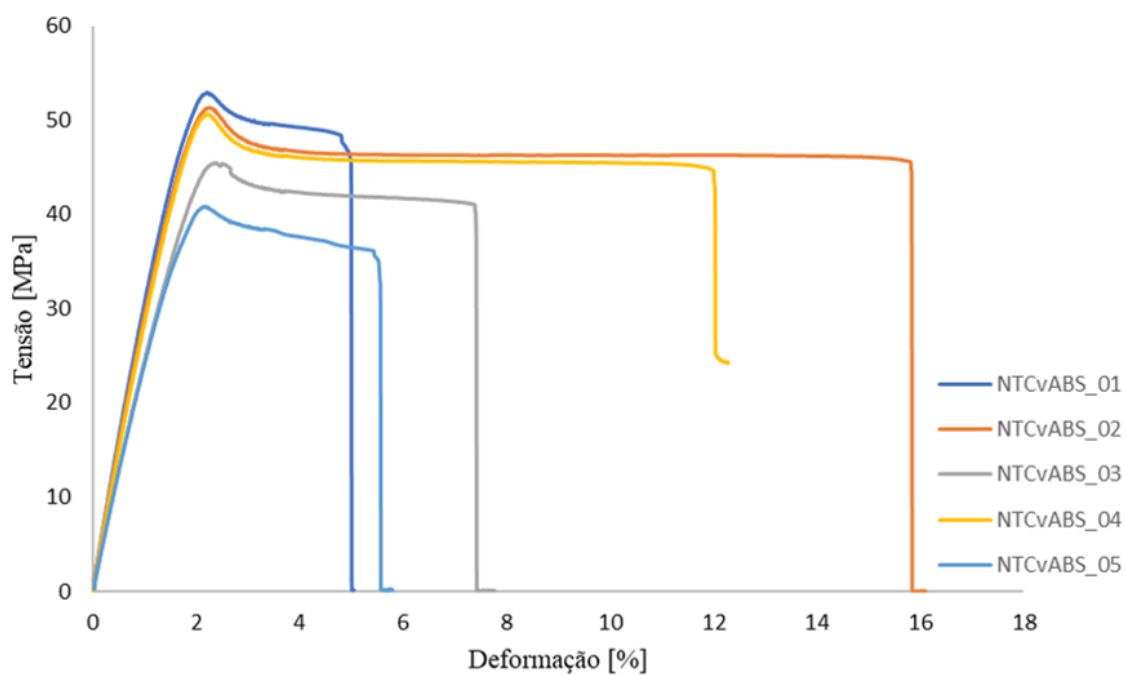


Figura 6.5: Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 0,5 wt.%.

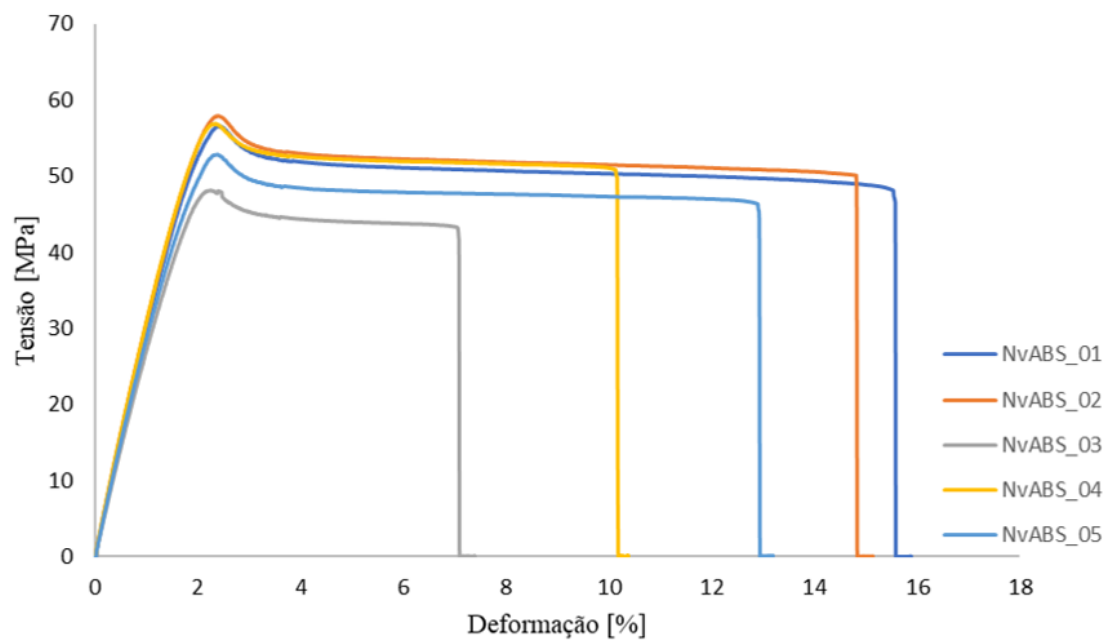


Figura 6.6: Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 1,0 wt.%.

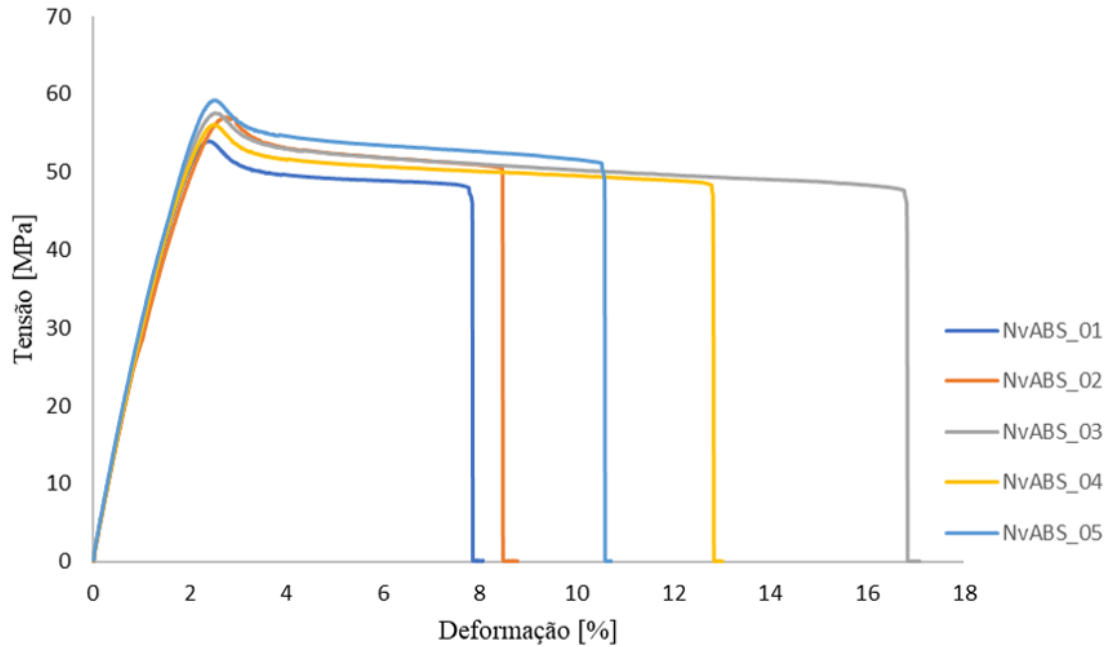


Figura 6.7: Curvas de tensão em função da deformação para o nanocompósito NvABS 1,5 wt.%.

Tabela 6.1: Resultados obtidos através do ensaio de tração, média \pm desvio padrão.

Material	E [GPa]	σ_y [MPa]	σ_u [MPa]	ε_b [%]
cABS	$2,42 \pm 0,09$	$31,92 \pm 2,19$	$41,78 \pm 1,47$	$9,80 \pm 7,34$
vABS	$3,03 \pm 0,08$	$41,08 \pm 1,89$	$50,59 \pm 0,85$	$12,02 \pm 1,59$
rABS	$2,92 \pm 0,05$	$38,36 \pm 0,99$	$48,44 \pm 0,94$	$14,82 \pm 6,39$
NvABS_0,5	$2,94 \pm 0,31$	$39,35 \pm 4,24$	$48,23 \pm 4,97$	$9,17 \pm 4,64$
NvABS_1,0	$3,19 \pm 0,17$	$43,35 \pm 3,38$	$54,53 \pm 4,06$	$12,12 \pm 3,50$
NvABS_1,5	$3,23 \pm 0,06$	$40,19 \pm 2,60$	$56,79 \pm 1,93$	$11,32 \pm 3,65$

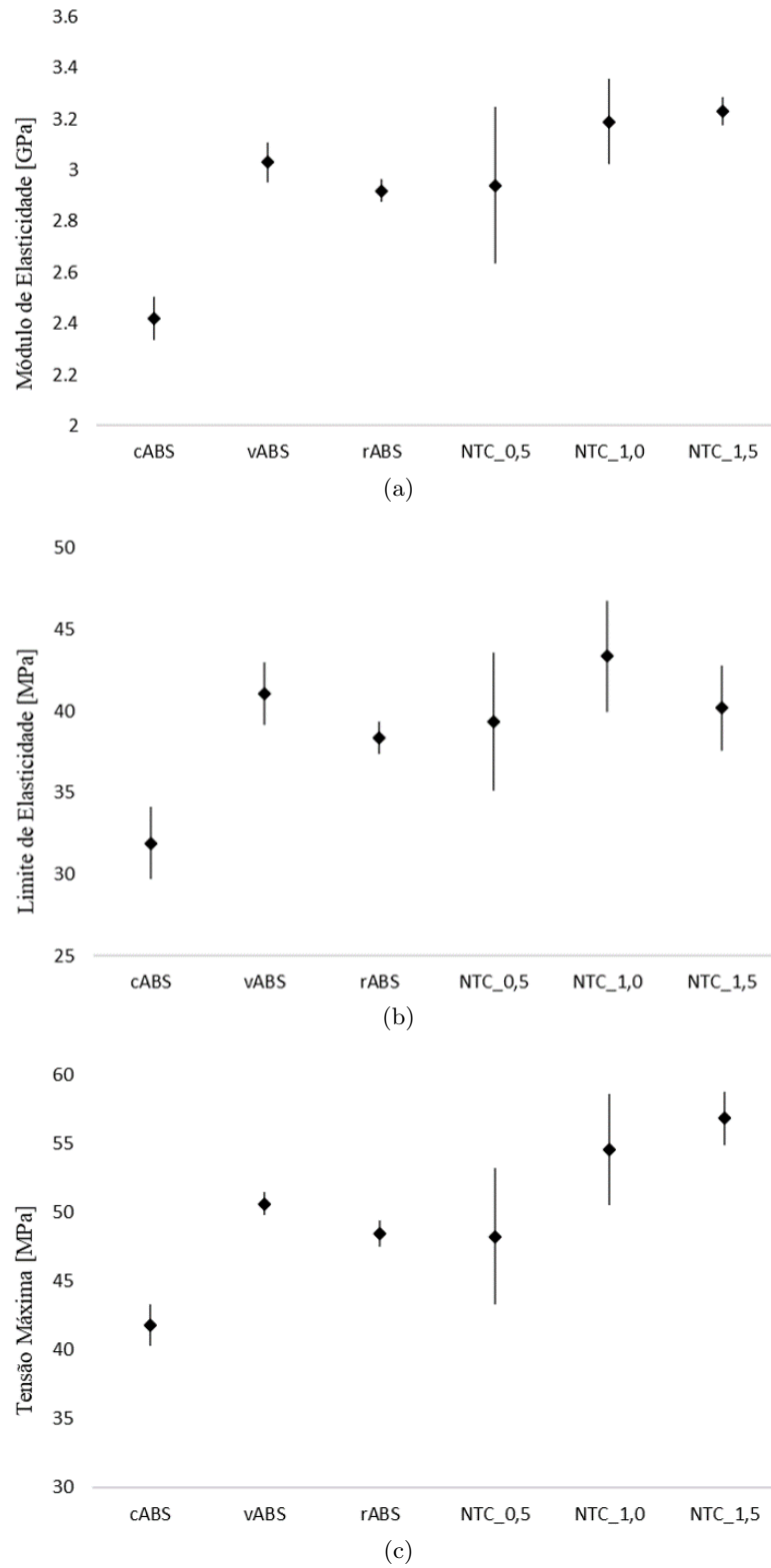


Figura 6.8: Propriedades mecânicas de cada material: (a) Módulo de Elasticidade; (b) Limite de elasticidade; (c) Tensão Máxima.

Para o caso do cABS foi possível observar o mesmo comportamento elástico para todas as curvas. Verificou-se que na parte elástica as curvas encontram-se praticamente sobrepostas, tendo-se obtido o maior valor de módulo de elasticidade de 2,54 GPa e o menor de 2,30 GPa. O valor máximo e mínimo do limite de elasticidade foi de 34,52 e 28,52 MPa, respetivamente. Os valores de tensão máxima também são relativamente próximos, calculando-se uma média de $41,78 \pm 1,47$ MPa. A maior discrepância, para este tipo de material, foi verificada na parte plástica. Como se pode observar a partir da Figura 6.2, não existiu uma conformidade de resultados para as diferentes curvas. Os valores de deformação de rotura vão desde 4,41% até um valor de 20,30%. Para esta análise ignorou-se o valor de deformação da curva cABS_01, pois tendo em conta a anomalia do tempo deste ensaio em comparação com os outros quatro realizados para este material e, tendo-se reparado que não existia nenhum sinal de rotura dos filamentos do provete (Figura 6.9, decidiu-se interromper o ensaio.



Figura 6.9: Provete respetivo à curva cABS_01.

Para o vABS, verificou-se a mesma tendência do cABS. O seu comportamento elástico foi praticamente o mesmo daí o valor de desvio padrão obtido ser reduzido. Para esta amostra foi obtido o melhor valor de módulo de elasticidade de 3,15 GPa e o menor de 2,93 GPa. Em relação ao limite de elasticidade foi onde se verificou a maior variação dos três parâmetros calculados, daí ser aquele que apresenta valores de desvio padrão maiores. Os valores encontram-se num intervalo de 37,81 MPa até 42,62 MPa. Foi obtido o valor máximo de tensão de 42,61 MPa e o mínimo de 37,81 MPa. Para este tipo de material não se verificou uma discrepância de valores de deformação, como se obteve para o cABS, sendo o intervalo de valores mais restrito, no entanto, o valor de deformação do vABS_01 foi ignorado, pois apresentou o mesmo comportamento da curva da amostra cABS_01, ou seja, não foi verificado qualquer sinal de rotura na zona de largura da parte estreita do provete (zona b_1 da norma ISO 527-2:1995) para um tempo de ensaio superior ao das outras quatro amostras.

Relativamente às curvas obtidas para as diferentes misturas, pôde-se concluir que o seu comportamento é idêntico, ou seja, valores na zona elástica muito próximos e, após atingido o valor máximo de tensão, verificou-se, para as diferentes concentrações, uma perfeita zona plástica em que a deformação aumentou, havendo pouca variação de tensão.

Tendo em conta os estudos da literatura apresentados na Secção 4.2, à medida que se aumentaram as concentrações de nanotubos de carbono na matriz do termoplástico ABS, houve um melhoramento das propriedades mecânicas do nanocompósito formado. Assim, comparando os gráficos das três concentrações mássicas diferentes (0,5%, 1,0% e 1,5%), tal como era esperado, a concentração onde a presença do aditivo era maior foi a que, no geral, obteve os melhores resultados, tendo-se verificado os menores valores de desvio padrão.

Comparando o comportamento das diferentes curvas através das respectivas figuras, era de esperar que para a concentração de 0,5% fossem registados os maiores valores de desvio padrão, pois é o único gráfico em que existe uma distinção clara de todas as curvas, sendo notórias as suas diferenças. Ainda para esta concentração, foram verificados problemas de impressão do primeiro provete, representado na Figura 6.10. Para além de se ter verificado uma largura do pescoço do provete superior ao das restantes amostras, apresentou uma elevada rugosidade. O primeiro fator pode ter tido influência no limite de tensão máximo obtido, dado que a sua área transversal era superior ao normal. O segundo pode ter influenciado o valor de deformação de rotura, dado que o aglomerar de material no bico extrusor da impressora, provocou uma má deposição das camadas sucessivas de filamento.



Figura 6.10: Primeiro provete para a concentração de 0,5 wt.%.

Em relação aos valores de módulo de elasticidade, para as diferentes misturas, foi possível verificar uma clara tendência de aumento da média de valores para as concentrações mássicas de 1,0% e 1,5%. Em relação ao material virgem ($E = 3,03 \pm 0,05$ GPa), foi registado um aumento de 5,28% para a primeira ($E = 3,19 \pm 0,17$ GPa) e de 6,60% para a segunda ($E = 3,23 \pm 0,06$ GPa). O aumento do módulo de elasticidade era um resultado esperado, uma vez que, tal como defendido na literatura, a adição de nanotubos de carbono na matriz polimérica conduz a um aumento da rigidez do compósito e, consequentemente, a um aumento do módulo de elasticidade, devido à elevada resistência mecânica deste material.

Para a concentração mássica de 0,5% foi registado um decréscimo de 2,97% em relação ao material base. Este acontecimento pode ser explicado através de falhas que ocorreram durante a misturas dos materiais, havendo uma má dispersão das nanopartículas na matriz polimérica do vABS. Durante o período de dissertação, não foi possível realizar um estudo morfológico que permitisse avaliar a uniformidade de distribuição dos nanotubos de carbono no material virgem.

Relativamente aos valores de limite de elasticidade obtidos foi registado uma diminuição na média calculada para as concentrações de 0,5 wt.% e 1,5 wt.% em 4,2% e 2,17%, respetivamente. O nanocompósito com a concentração de 1,0 wt.% foi o único que apresentou um aumento de 5,53% em relação ao ABS virgem ($\sigma_y = 43,35 \pm 3,38$ MPa).

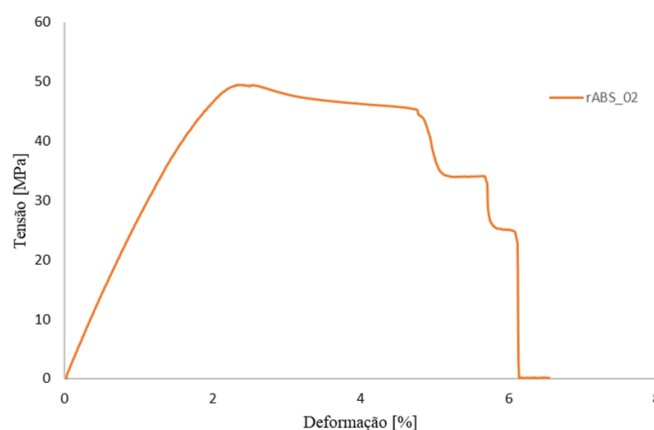
Em relação aos valores de deformação de rotura foram registadas diminuições de 23,63% e de 5,91% para as concentrações mássicas de 0,5% e 1,5%, respetivamente. Tendo em conta os estudos encontrados na literatura, este era o comportamento esperado, uma vez que a mistura com os nanotubos de carbono tende a aumentar a fragilidade

do material. Esta situação foi contrariada para a concentração de 1,0%. Apesar de ter sido residual, houve um aumento de 0,75%. Este acontecimento pode ser explicado pela dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. A distribuição uniforme dos nanotubos de carbono no vABS pode não ter sido assegurada pela mistura, o que posteriormente pôde ter influenciado a fase de produção de filamento, não havendo uma igual distribuição das nanopartículas ao longo do fio. Assim, a rotura do provete pode ter ocorrido numa zona onde a concentração do aditivo era menor.

Em relação ao rABS, este foi o material, dos três materiais base (cABs, vABS e rABS), onde se verificou a maior proximidade entre os resultados, com os menores valores de desvio padrão para os diferentes parâmetros calculados. Tal como para as outras amostras, o comportamento elástico para as várias curvas foi idêntico. Foi obtido o valor máximo de módulo de elasticidade de 2,99 GPa e de limite de elasticidade de 39,52 MPa. Foi calculado um valor médio de tensão máxima de $48,44 \pm 0,94$ MPa tendo em conta os picos de todas as curvas. Em relação aos valores de deformação obtidos, houve um afastamento para a curva rABS_02 em comparação com os restantes. Na Figura 6.11 encontra-se representada apenas a curva rABS_02 e o respectivo provete associado. Nesta, foi possível observar um fenómeno diferenciador com o processo de produção de FFF. Das várias amostras, para este material, foi aquela que apresentou o valor mais baixo de deformação na rotura. Após o pico de tensão máxima, foi possível identificar na figura os diversos pontos de falha do filamento. Assim como, se verificou que, com o passar do tempo, ocorreu a cedência do material nas zonas críticas, enquanto que os restantes filamentos do provete continuaram a acumular tensões. Após cada depressão, pode ter ocorrido um alívio de tensões, o que pode explicar o facto do valor da tensão ser praticamente constante com o aumento da deformação até um novo ponto de depressão. Este efeito ocorreu, possivelmente, por uma má adesão entre as camadas de filamento adjacentes. As restantes amostras não mostraram este comportamento, tendo havido a rotura da zona estreita do provete como um todo. Isto pode também significar que as propriedades mecânicas das diversas amostras impressas são definidas pela deposição das fibras mais fracas durante a impressão ou por zonas críticas nas sucessivas camadas de material.



(a)



(b)

Figura 6.11: (a) Provete onde é possível verificar os diversos pontos de rotura do filamento; (b) Correspondente curva associada.

Por fim, observando o comportamento de todas as curvas obtidas para as diferentes amostras, verificou-se uma conformidade nos resultados, principalmente na zona elástica. Assim, foi possível realizar uma comparação entre os diferentes materiais utilizados. Na Figura 6.12 são representadas as curvas de tensão em função da deformação dos diferentes materiais.

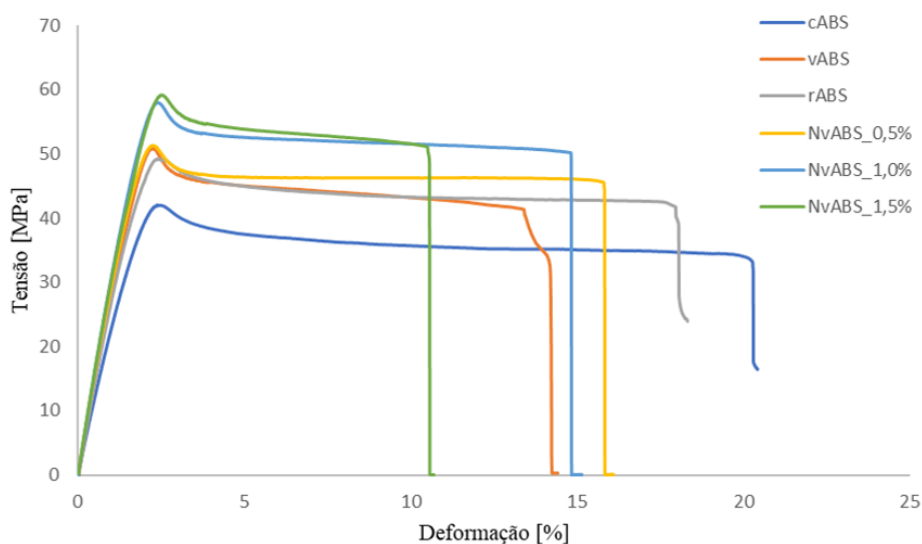


Figura 6.12: Curvas de tensão em função da deformação para os diversos materiais.

Primeiramente, tendo em conta todos os resultados presentes na Figura 6.8, foi possível verificar que o material que apresentou o pior comportamento foi o cABS, pois para os diferentes parâmetros calculados foi aquele em que se obtiveram sempre os piores resultados. Foi, também, o material que apresentou o comportamento mais frágil e de menor resistência. Comparando com o material virgem, estes resultados podem ter sido provocados pelo facto de serem dois tipos de ABS diferentes. Como as propriedades de cada um são distintas, era de se esperar que o comportamento de cada um durante os ensaios de tração também fosse diferente. Um outro fator que pode ter influenciado, principalmente os valores de deformação de rotura obtidos, foram os defeitos que os provetes impressos para este material tiveram, representados na Figura 6.13. Dos 5 provetes impressos, ignorando aquele em que não houve qualquer sinal de rotura, o único em que este problema foi menos acentuado, resultou no melhor valor de deformação. Esta situação não foi verificada em nenhum dos provetes produzidos a partir do material virgem, sendo verificada a completa distribuição do filamento por todo o provete.

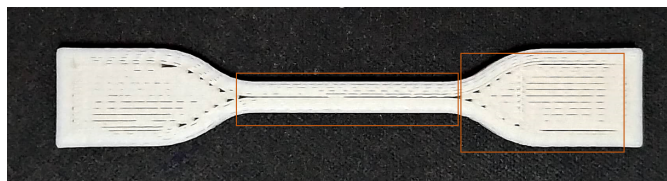


Figura 6.13: Defeitos observados nos provetes impressos com filamento comercial.

Em relação ao material virgem e reciclado, a diferente origem entre os dois materiais, foi um dos fatores que influenciou nos resultados entre as duas amostras. No entanto, tendo sido sujeitos ao mesmo procedimento experimental, realizou-se uma comparação entre os valores obtidos. Consultando os valores da Tabela 6.1 e observando as curvas nas figuras para ambos os materiais, foi possível concluir um comportamento idêntico. Na zona elástica, até ao limite de elasticidade, existiu uma dispersão de dados pouco significativa, tendo-se registado valores de módulo de elasticidade e de limite de elasticidade muito próximos. Como era esperado, os resultados obtidos para o vABS foram ligeiramente superiores aos do rABS. Isto pode dever-se ao facto do material reciclado ter sido submetido a vários estágios de processamento e reprocessamento até à fase de granulado, tendo, assim, sido sujeito a mais fenómenos de degradação do que o material virgem. Relativamente aos valores de tensão no ponto de rotura e de deformação na rotura foram ligeiramente superiores para o rABS. Os resultados obtidos para o material reciclado foram bastante satisfatórios, dada a proximidade da sua curva com a do material virgem. No entanto, é preciso ter em conta que propriedades, como a sua densidade ou aplicações prévias, podendo haver a presença de aditivos, foram desconhecidas, o que pôde ter influência nos resultados obtidos para este material.

Tendo em conta tudo o referido anteriormente, em relação às diferentes misturas e ao material virgem, foi possível aferir qual a concentração que obteve os resultados mais satisfatórios. Esta comparação enquadrrou-se apenas para a zona elástica, mais especificamente, até ao valor máximo de tensão. Como foi utilizado o processo de FFF para a produção das amostras, teve-se como principal objetivo, com a produção do nanocompósito, o melhoramento das propriedades elásticas do produto final e que este apresentasse uma maior capacidade de resistir à gama de tensões inferiores ao limite máximo de tensão. A partir dos resultados obtidos foi possível aferir algumas conclusões. Se o objetivo for apenas o melhoramento das propriedades elásticas, a concentração de 1,0 wt.% foi aquela que obteve os melhores resultados, pois houve um aumento do módulo de elasticidade médio para $3,19 \pm 0,17$ MPa, ou seja, 5,28% superior ao do material virgem e, foi a única das três concentrações em que se obtiveram valores de limite de elasticidade superiores ao material virgem (aumento de 5,53%). Se a fiabilidade de resultados for o fator principal, então, a concentração de 1,5 wt.% foi aquela que cumpriu com este requisito, pois como se pode verificar, a partir da Tabela 6.1, os valores de desvio padrão para os parâmetros da zona elástica foram os mais reduzidos. Nesta houve um aumento de 6,60% do módulo de elasticidade, no entanto, foi registado um decréscimo de 2,17% para o valor de limite de elasticidade médio calculado em relação ao material virgem. Embora só se tenham realizados 5 ensaios, foram verificadas algumas das potencialidades na adição de nanopartículas de carbono na matriz polimérica do ABS.

Por fim, é possível concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios. É importante referir que fatores como uma boa secagem de material e produção de filamento de boa qualidade, com poucas variações de diâmetro, foram imperativos para o resultado obtido. Assim como, outro fator, durante a fase de procedimento experimental, que poderia ter influência na natureza dos resultados obtidos e que se procurou sempre acautelar, foi o risco de contaminações durante a fase de mistura e de extrusão do filamento entre sucessivos usos dos equipamentos, com a realização de limpezas dos mesmos entre sucessivas utilizações.

Capítulo 7

Conclusões e Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Neste documento foi apresentado um estudo, tendo em conta diversos artigos literários, relativos à produção do nanocompósito composto por nanotubos de carbono e pelo termoplástico ABS, que serviu de base para a componente prática realizada. Também se encontra descrita a técnica experimental utilizada (DSC) e todo o processamento experimental envolvido, que serviu para a caracterização das propriedades mecânicas dos materiais.

Relativamente ao procedimento experimental, um dos principais obstáculos ocorreu durante a fase de extrusão do filamento. Na fase de trituração do nanocompósito, não se conseguiu que o granulado obtido tivesse, aproximadamente, a mesma proporção. Logo, os de maiores dimensões, para além de não serem aceites pela máquina, obstruíam a entrada dos outros. Um outro entrave, relacionado com este equipamento, foi a inexistência de um enrolador automático. Assim, o melhor método de extrusão de filamento foi extrair porções de fio entre 1 e 1,10 m de comprimento, que deslizavam sobre um calha através do próprio peso, levando à existência de zonas com diâmetros diferentes. Um outro desafio foi durante a fase inicial da impressão dos provetes em que houve dificuldades de adesão dos mesmos à cama da impressora, pois o ABS é um dos termoplásticos que suscita mais problemas durante a impressão, devido à sua facilidade em sofrer *warping*. Esta adversidade foi facilmente solucionada com a diminuição da temperatura da cama e recorrendo a laca do cabelo.

A partir dos resultados e de toda a análise apresentada anteriormente é possível retirar diversas conclusões.

Comparando os resultados obtidos entre material comercial e o virgem, é preciso ter em conta que a diferente natureza e propriedades entre estes, pode ter levado à elevada discrepância entre os valores calculados. O vABS para além de ter apresentado um maior valor de módulo de elasticidade (25,20% superior) e de limite de elasticidade (28,68% superior), o máximo de tensão foi obtido para o mesmo valor de deformação.

Em relação ao ABS virgem e reciclado, as diferentes origens dos materiais fez com que fosse difícil realizar uma comparação coerente entre os resultados obtidos. Apesar disso, os resultados obtidos entre estes dois materiais foram muito próximos. Estipulando como base os valores de módulo de elasticidade e de limite de elasticidade do vABS, existiu apenas um decréscimo de 3,63% e de 6,62%, respetivamente, para o rABS. Tendo em conta que se trata de material reciclado, ou seja, sujeito a vários ciclos de processamento

e reproprocessamento, pode-se considerar que esta diferença é pouco significativa. Assim, a aposta na reciclagem mecânica de peças compostas apenas por este termoplástico, para além de favorecer um desenvolvimento sustentável, permite uma redução de custos.

Para os nanocompósitos, em relação ao módulo de elasticidade foram registadas melhorias para as concentrações mássicas de 1,0% e 1,5%, verificando-se o valor mais elevado de $3,23 \pm 0,06$ para a segunda, tendo-se aumentado a rigidez do material, tal como esperado, devido à adição dos nanotubos de carbono. Em termos de limite de elasticidade foram observadas as maiores variações, daí ser o parâmetro onde os desvios padrão calculados foram mais elevados. Tal como referido na análise de resultados é possível aferir duas conclusões acerca dos resultados obtidos. Se o objetivo for apenas o melhoramento do comportamento elástico das amostras, a concentração de 1,0 wt.% foi aquela que cumpriu melhor com este requisito, porque manifestou uma melhoria da zona elástica, sem comprometer a resistência à tração em relação ao vABS. Se a fiabilidade de resultados for o factor principal, então deve-se ter em conta a concentração de 1,5 wt.%, pois os valores de desvio padrão foram os mais reduzidos.

Tendo como base a análise de resultados, conclui-se que compensa a realização da mistura, uma vez que para valores baixos de concentração mássica, verificou-se uma melhoria nas propriedades mecânicas.

Por fim, avaliando todo o trabalho realizado, é possível concluir-se que os objetivos definidos foram cumpridos. O facto de se contactar com os equipamentos relacionados com o processo FFF, de se desenvolver uma capacidade de adaptação face a todas as adversidades encontradas ao longo do procedimento experimental, aprendizagem de um dos *softwares* utilizados na impressão 3D e estudar o comportamento mecânico de termoplásticos e respectivos nanocompósitos, foram mais valias ao longo deste percurso, com incidência futura.

7.2 Trabalhos Futuros

Nesta secção são apresentados trabalhos futuros que poderão complementar o trabalho realizado.

Produção do próprio material reciclado

O facto de não se ter conseguido produzir filamento a partir do nanocompósito (rABS + NTC) pode ter sido consequência de não se saber as propriedades e origem do material reciclado. Uma solução para este problema poderá ser a produção do próprio material reciclado, através de material virgem, com vários ciclos de processamento e reproprocessamento.

Análise do material nas diferentes fases do procedimento experimental

Realização de testes de DSC após cada etapa que sujeitasse o material a temperaturas elevadas de modo a caracterizar o estado em que se encontra o material e recorrência a outras técnicas, como, por exemplo, microscopia óptica que o permitisse caracterizar detalhadamente.

Estudo de outras propriedades

Para as mesmas concentrações mássicas, caracterizar as propriedades térmicas e/ou eléctricas do termoplástico, após a adição das nanopartículas de carbono.

Comparação entre processos de fabrico

Caracterização e comparação das propriedades mecânicas de diversas amostras entre o processo de fabrico por filamento fundido e de injeção.

Aumento da concentração

A adição de pequenas concentrações de nanotubos de carbono ao termoplástico ABS demonstrou um melhoramento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Uma sugestão é aumentar os níveis de concentração numa tentativa de confirmar a tendência dos efeitos dos NTC na matriz polimérica do ABS. São propostas as concentrações mássicas de 4, 6 e 8%.

Alteração dos parâmetros de impressão

São vários os parâmetros que têm influência nas propriedades mecânicas das peças impressas por impressão 3D. Uma sugestão para evitar o ocorrido na Figura 6.13 pode ser a alternância na orientação das camadas depositadas, ou seja, deposição de uma camada a 0° seguida de uma a 90°.

Bibliografia

- [1] Mohammad Taufik and Prashant K. Jain. Additive Manufacturing: Current Scenario. In *Proceedings of International Conference on: Advanced Production and Industrial Engineering -ICAPIE 2016*, chapter 52, pages 380–386. I.K. International Publishing House Pvt. Ltd., New Delhi, India, December, 2016.
- [2] Tuan D. Ngo, Alireza Kashani, Gabriele Imbalzano, Kate T.Q. Nguyen, and David Hui. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143(February):172–196, 2018.
- [3] Ian Campbell, David Bourell, and Ian Gibson. Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age. *Rapid Prototyping Journal*, 18(4):255–258, 2012.
- [4] Daniel R. Eysers and Andrew T. Potter. Industrial Additive Manufacturing: A manufacturing systems perspective. *Computers in Industry*, 92-93:208–218, 2017.
- [5] Pedro Pombinha and Marco Leite (2017). *O fabrico aditivo e a impressão 3D*. Retirado de http://www.cenfim.pt/boletins/2017/61/boletim_n61.htm.
- [6] Syed A.M. Tofail, Elias P. Koumoulos, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, Lisa O'Donoghue, and Costas Charitidis. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21(1):22–37, 2018.
- [7] Mourad Jaffar-Bandjee, Jérôme Casas, and Gijs Krijnen. Additive manufacturing: state of the art and potential for insect science. *Current Opinion in Insect Science*, 30:79–85, 2018.
- [8] Royal Academy of Engineering. *Additive manufacturing : opportunities and constraints*. pages 1–34, 2013.
- [9] Vojislav Petrovic, Juan Vicente Haro, Olga Jordá, Javier Delgado, Jose Ramón Blasco, and Luis Portolés. Additive Layer Manufacturing: State of the art in industrial applications through case studies. *International Journal of Production Research*, 2009.
- [10] Justin Scott et al. *Additive Manufacturing : Status and Opportunities*. March, 2012.
- [11] Kaufui V. Wong and Aldo Hernandez. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, pages 1–10, 2012.

- [12] Ivan Peko, Dražen BajiĆ, and Ivica VEŽA. Selection of additive manufacturing process using the AHP method. *International conference: Mechanical Technologies and Structural Materials*, pages 119–129, 2015.
- [13] P Chennakesava Sai and Shivraj Yeole. Fused Deposition Modeling - Insights. *International Conference on Advances in Design and Manufacturing*, pages 1345–1350, 2014.
- [14] Budi Kusnoto Emilia Taneva and Carla A. Evans (2016). *3D Scanning, Imaging, and Printing in Orthodontic*. chapter 9, pages 147–188. Retirado de, <https://www.intechopen.com/books/issues-in-contemporary-orthodontics/3d-scanning-imaging-and-printing-in-orthodontics>.
- [15] ASTM INTERNATIONAL (2013). Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. Retirado de, <http://web.mit.edu/2.810/www/files/readings/AdditiveManufacturingTerminology.pdf>.
- [16] David Bourell, Jean Pierre, Ming Leu, Gideon Levy, David Rosen, Allison M Beese, and Adam Clare. CIRP Annals - Manufacturing Technology Materials for additive manufacturing. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 66(2):659–681, 2017.
- [17] Neng Li, Shuai Huang, Guodong Zhang, Renyao Qin, Wei Liu, Huaping Xiong, Gongqi Shi, and Jon Blackburn. Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(2):242–269, 2019.
- [18] Mohd Javaid and Abid Haleem. Current status and challenges of Additive manufacturing in orthopaedics: An overview. *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 10(2):380–386, 2018.
- [19] Abid Haleem, Mohd Javaid, and Anil Saxena. Additive manufacturing applications in cardiology: A review. *Egyptian Heart Journal*, 70(4):433–441, 2018.
- [20] *Practical Applications and uses for Additive Manufacturing*. Retirado de <https://www.spilasers.com/whitepapers/practical-applications-and-uses-for-additive-manufacturing/>.
- [21] Wei Gao, Yunbo Zhang, Devarajan Ramanujan, Karthik Ramani, Yong Chen, Christopher B Williams, Charlie C L Wang, Yung C Shin, Song Zhang, and Pablo D Zavattieri. Computer-Aided Design The status , challenges , and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, 69:65–89, 2015.
- [22] *Additive Manufacturing Applications for Architecture*. Retirado de <https://academy.autodesk.com/inspiration/additive-manufacturing-applications-architecture>.
- [23] *Applications for Additive Manufacturing technology*. Retirado de <https://www.metal-am.com/introduction-to-metal-additive-manufacturing-and-3d-printing/applications-for-additive-manufacturing-technology/>.
- [24] Michelle S. *Is the implementation of 3D printing in education a necessity?* Retirado de <https://www.3dnatives.com/en/3d-printing-in-education-290820184/>.

- [25] Carlota V. *A guide to 3D Printed Food - revolution in the kitchen?* Retirado de <https://www.3dnatives.com/en/3d-printing-food-a-new-revolution-in-cooking/>.
- [26] Andrew Wynne and Andrew Stockdale. *How 3D printing technology can revolutionise sporting performance & equipment*. Retirado de <https://www.cambridge-design.com/news-and-articles/blog/3d-printing-revolutionise-sport>.
- [27] Leslie Langnau. *A closer look at extrusion-based 3D printers*. Retirado de <https://www.makepartsfast.com/a-closer-look-at-extrusion-based-3d-printers/>.
- [28] *Why did RepRap pick FDM and not another 3D printing technique?* Retirado de <https://reprage.com/post/44316648000/why-did-reprap-pick-fdm-and-not-another-3d-printing>.
- [29] Sung Hoon Ahn, Michael Montero, Dan Odell, Shad Roundy, and Paul K. Wright. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 8(4):248–257, 2002.
- [30] Imran Khan, Artur Mateus, Christina S.Kamma Lorget, and Geoffrey R. Mitchell. Part Specific Applications of Additive Manufacturing. *Procedia Manufacturing*, 12(December 2016):89–95, 2017.
- [31] Sherri L. Messimer, Albert E. Patterson, Nasiha Muna, Akshay P. Deshpande, and Tais Rocha Pereira. Characterization and Processing Behavior of Heated Aluminum-Polycarbonate Composite Build Plates for the FDM Additive Manufacturing Process. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2(1):12, 2018.
- [32] Anoop Kumar, R K Ohdar, and S S Mahapatra. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Materials and Design*, 31(1):287–295, 2010.
- [33] *Getting better prints*. Retirado de <https://support.3dverkstan.se/article/30-getting-better-prints>.
- [34] Ben Redwood. *How does part orientation affect a 3D Print?* Retirado de <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/how-does-part-orientation-affect-3d-print/>.
- [35] Zhaobing Liu, Qian Lei, and Shuaiqi Xing. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5):3743–3753, 2019.
- [36] Michael Montero, Dan Odell, Shad Roundy, John M Brock, Sung H Ahn, and Paul K Wright. *Material Characterization of Fused Deposition Modeling (FDM) ABS by Designed Experiments*. July 2001.
- [37] Farzad Rayegani and Godfrey C. Onwubolu. Fused deposition modelling (fdm) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (gmdh) and differential evolution (de). *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 73(1-4):509–519, 2014.

- [38] Perry Cain. *Selecting the optimal shell and infill parameters for FDM 3D Printing*. Retirado de <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/selecting-optimal-shell-and-infill-parameters-fdm-3d-printing/>.
- [39] Khaled G. Mostafa, Carlo Montemagno, and Ahmed Jawad Qureshi. Strength to cost ratio analysis of FDM Nylon 12 3D Printed Parts. *Procedia Manufacturing*, 26:753–762, 2018.
- [40] Miquel Domingo-Espin, Salvador Borros, Nuria Agullo, Andres Amador Garcia-Granada, and Guillermo Reyes. Influence of Building Parameters on the Dynamic Mechanical Properties of Polycarbonate Fused Deposition Modeling Parts. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 1(2):70–77, 2014.
- [41] Alkaïos Bournias Varotsis. *Introduction to FDM 3D printing*. Retirado de <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing/>.
- [42] Fariba Sadat Kamelian, Ehsan Saljoughi, Parizad Shojaei Nasirabadi, and Seyed Mahmoud Mousavi. Modifications and research potentials of acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) membranes: A review. *Polymer Composites*, 39(8):2835–2846, 2018.
- [43] Sharon Olivera, Handanahally Basavarajaiah Muralidhara, Krishna Venkatesh, Keshavanarayana Gopalakrishna, and Chinnaganahalli Suryaprakash Vivek. Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review. *Journal of Materials Science*, 51(8):3657–3674, 2016.
- [44] Sahari Japar and Mohd Sapuan Salit. The development and properties of biodegradable and sustainable polymers. *Journal of Polymer Materials*, 29(1):153–165, 2012.
- [45] Rafael Auras, Bruce Harte, and Susan Selke. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9):835–864, 2004.
- [46] Wenjie Liu, Jianping Zhou, Yuming Ma, Jie Wang, and Jie Xu. Fabrication of PLA Filaments and its Printable Performance. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 275(1):1–7, 2018.
- [47] David Lazarevic, Emmanuelle Aoustin, Nicolas Buclet, and Nils Brandt. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2):246–259, 2010.
- [48] M. K. Eriksen, J. D. Christiansen, A. E. Daugaard, and T. F. Astrup. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*, 96:75–85, 2019.
- [49] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10):2625–2643, 2009.
- [50] Márcia Aparecida Da Silva Spinacé and Marco Aurelio De Paoli. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, 28(1):65–72, 2005.

- [51] Kim Ragaert, Laurens Delva, and Kevin Van Geem. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69:24–58, 2017.
- [52] Laurens Delva, Karen, Van Kets, Maja Kuzmanovic, Ruben Demets, Sara Hubo, Nicolas Mys, Steven De Meester, and Kim Ragaert. *An Introductory Review Mechanical Recycling of Polymers for Dummies*. May 2019.
- [53] *Reciclagem*. Retirado de <https://oplastico.wordpress.com/reciclagem/>.
- [54] *Fused Deposition Modeling: Everything You Need To Know About FDM 3D Printing*. Retirado de <https://3dsourced.com/3d-printing-technologies/fused-deposition-modeling-fdm/>.
- [55] Commission of the European Communities. *Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009*. 2005.
- [56] Hadma Sousa Ferreira and Maria Do Carmo Rangel. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, 32(7):1860–1870, 2009.
- [57] Alberto Tielas, Bárbara Gabriel, Cátia Santos, Denise Gracia, José Alcorta, Marily Blanchy, Miren Blanco, Olivia Menes, Santiago Gálvez, and Victor Neto. *Nanomateriais Guia para o Espaço Industrial SUDOE*. 2014.
- [58] Ahmad Aqel, Kholoud M.M.Abou El-Nour, Reda A.A. Ammar, and Abdulrahman Al-Warthan. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1):1–23, 2012.
- [59] Jorge Fonseca e Trindade. Nanotubos De Carbono Propriedades e Funcionalização. *Revista de Información, Tecnología*, November 2011.
- [60] Rajashree Hirlekar, Manohar Yamagar, Harshal Garse, Vij Mohit, and Vilasrao Kadam. Carbon nanotubes and its applications: A review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2(4):17–27, 2009.
- [61] Marcelo Hawrylak Herbst, Maria Iaponeide Fernandes Macêdo, and Ana Maria Rocco. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, 27(6):986–992, 2004.
- [62] Aleksandra L. Gorkina (2015). *Hybrid graphene / carbon nanotube films SWNT-graphene hybrids*. PhD thesis, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia.
- [63] Qiming Cao, Qiming Yu, Des W. Connell, and Gang Yu. Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(6):871–880, 2013.
- [64] T. Belin and F. Epron. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 119(2):105–118, 2005.

- [65] Vasilios Georgakilas, Jason A. Perman, Jiri Tucek, and Radek Zboril. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, 115(11):4744–4822, 2015.
- [66] Khalid Saeed Ibrahim. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon letters*, 14(3):131–144, 2013.
- [67] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, and Wait A. De Heer. Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science*, 297(5582):787–792, 2002.
- [68] Zhidong Han and Alberto Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36(7):914–944, 2011.
- [69] J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, and J. E. Fischer. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 74(3):339–343, 2002.
- [70] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(21):215502–1–215502–4, 2001.
- [71] Wei Zhang, Amanda S. Wu, Jessica Sun, Zhenzhen Quan, Bohong Gu, Baozhong Sun, Chase Cotton, Dirk Heider, and Tsu Wei Chou. Characterization of residual stress and deformation in additively manufactured ABS polymer and composite specimens. *Composites Science and Technology*, 150:102–110, 2017.
- [72] M. Vishwas and C. K. Basavaraj. Studies on Optimizing Process Parameters of Fused Deposition Modelling Technology for ABS. *Materials Today: Proceedings*, 4(10):10994–11003, 2017.
- [73] Ahmad Nawaz Khan, Qaiser Waheed, Rahim Jan, Khurram Yaqoob, Zulfiqar Ali, and Iftikhar Hussain Gul. Experimental and theoretical correlation of reinforcement trends in acrylonitrile butadiene styrene/single-walled carbon nanotubes hybrid composites. *Polymer Composites*, 39:E902–E908, 2018.
- [74] H. Kürşad Sezer and Oğulcan Eren. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 37(December 2017):339–347, 2019.
- [75] Sithiprumnea Dul, Alessandro Pegoretti, and Luca Fambri. Effects of the nanofillers on physical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites: Comparison of graphene nanoplatelets and multiwall carbon nanotubes. *Nanomaterials*, 8(9), 2018.
- [76] Eshwar Reddy Cholleti and Ian Gibson. ABS Nano Composite Materials in Additive Manufacturing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 455(1), 2018.

-
- [77] Wei Zhang, Chase Cotton, Jessica Sun, Dirk Heider, Bohong Gu, Baozhong Sun, and Tsu Wei Chou. Interfacial bonding strength of short carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites fabricated by fused deposition modeling. *Composites Part B: Engineering*, 137(October 2017):51–59, 2018.
- [78] Sithiprumnea Dul, Luca Fambri, and Alessandro Pegoretti. Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites. *Nanomaterials*, 8(1), 2018.
- [79] Wassim Abdelwahed, Ghania Degobert, Serge Stainmesse, and Hatem Fessi. Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58(15):1688–1713, 2006.
- [80] Daping He, Shichun Mu, and Mu Pan. Improved carbon nanotube supported Pt nanocatalysts with lyophilization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5):4699–4703, 2012.
- [81] K. Gnanasekaran, T. Heijmans, S. van Bennekom, H. Woldhuis, S. Wijnia, G. de With, and H. Friedrich. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. *Applied Materials Today*, 9:21–28, 2017.
- [82] S. V. Canevarolo. Análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial. *Técnicas de caracterização de polímeros*, pages 229–261, 2004.